



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 207/38, 209/54, 307/60, 307/94, 333/32, 333/50, 309/38, 279/06, A01N 43/36, 43/02, C07D 491/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/35664 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. November 1996 (14.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01781		(DE). DAHMEN, Peter [DE/DE]; Alterbrückerstrasse 63, D-41470 Neuss (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154 b, D-51381 Leverkusen (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE). GRAFF, Alan [DE/DE]; Im Schlag 16, D-51427 Bergisch Gladbach (DE). ANDERSCH, Wolfram [DE/DE]; Schlodderdicher Weg 77, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). MENCKE, Norbert [DE/DE]; Grundermühle 2, D-51381 Leverkusen (DE). TURBERG, Andreas [DE/DE]; Naheweg 19, D-40699 Erkrath (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 29. April 1996 (29.04.96)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	
(30) Prioritätsdaten: 195 16 258.7 9. Mai 1995 (09.05.95) DE 195 45 467.7 6. December 1995 (06.12.95) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): LIEB, Folker [DE/DE]; Alfred-Kubin-Strasse 1, D-51375 Leverkusen (DE). HAGEMANN, Hermann [DE/DE]; Kandinskystrasse 52, D-51375 Leverkusen (DE). WIDDIG, Arno [DE/DE]; Eifgenstrasse 8, D-51519 Odenthal (DE). RUTHER, Michael [DE/DE]; Grabenstrasse 23, D-40789 Monheim (DE). FISCHER, Reiner [DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 23, D-40789 Monheim (DE). BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstrasse 29b, D-53797 Lohmar (DE). ERDENLEN, Christoph [DE/DE]; Unterbücherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, D-56566 Neuwied			
(54) Title: ALKYL DIHALOGENATED PHENYL-SUBSTITUTED KETOENOLS USEFUL AS PESTICIDES AND HERBICIDES			
(54) Bezeichnung: ALKYL-DIHALOGENPHENYLSUBSTITUIERTE KETOENOLE ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTTEL UND HERBIZIDE			
(57) Abstract			
<p>New compounds have the formula (I), in which X stands for halogen, Y stands for halogen or alkyl and Z stands for halogen or alkyl, provided that one of the residues Y and Z always stands for halogen and the other for alkyl, and Het stands for one of the groups (1), (2), (3), (4), (5) or (6), in which A, B, D, and G have the meanings given in the description. Also disclosed are several processes for preparing said compounds and their use as pesticides and herbicides.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel (I), in welcher X für Halogen steht, Y für Halogen oder Alkyl steht und Z für Halogen oder Alkyl steht, mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht, Het für eine der Gruppen (1), (2), (3), (4), (5), (6) steht, worin A, B, D und G die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.</p>			
<p style="text-align: center;">(I)</p> <p style="text-align: center;">(1)</p> <p style="text-align: center;">(2)</p> <p style="text-align: center;">(3)</p> <p style="text-align: center;">(4)</p> <p style="text-align: center;">(5)</p> <p style="text-align: center;">(6)</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	New Zealand
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

- 1 -

ALKYL-DIHALOGENPHENYLSUBSTITUIERTE KETOENOLES ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL UND HERBIZIDE

Die Erfindung betrifft neue phenylsubstituierte cyclische Ketoenoole, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpvrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpvrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 93/26954 und WO 95/ 01 358).

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-4 014 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z.B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-4 014 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156 bekannt, jedoch ist die dort beschriebene Wirkung nicht immer ausreichend. Thiotetronsäuren sind aus der WO 95/26345 bekannt.

- 2 -

Aus der Literatur sind ferner bestimmte 3H-Pyrazol-3-on-Derivate, wie beispielsweise 1,2-Diethyl-1,2-dihydro-5-hydroxy-4-phenyl-3H-pyrazol-3-on oder {[5-Oxo-1,2-diphenyl-4-(p-sulfophenyl)-3-pyrazolin-3-yl]-oxy}-dinatriumsalz oder p-(3-Hydroxy-5-oxo-1,2-diphenyl-3-pyrazolin-4-yl)-benzolsulfonsäure bekannt (vgl. J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1301-1305, 1988 oder J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1307-1310, 1988 oder Zh. Obshch. Khim., 34(7), 2397-2402, 1964). Eine biologische Wirkung dieser Verbindungen wird aber nicht beschrieben.

Weiterhin ist bekannt, daß das Trinatriumsalz der 4,4',4''-(5-Hydroxy-3-oxo-1H-pyrazol-1,2,4(3H)-triyl)-tris-benzolsulfonsäure pharmakologische Eigenschaften besitzt (vgl. Farmakol. Toksikol. (Moscow), 38(2), 180-186, 1976). Seine Verwendung im Pflanzenschutz ist aber nicht bekannt.

Außerdem sind in EP-A-508 126 und in WO 92/16 510 4-Arylpyrazolidin-3,5-dion-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften beschrieben.

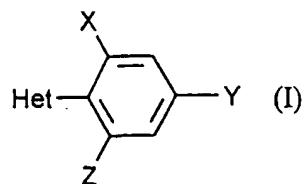
Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyon-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137 beschrieben.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10, 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785 beschrieben.

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend.

- 3 -

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)



gefunden,

in welcher

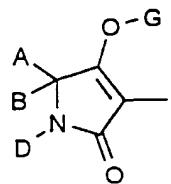
5 X für Halogen steht,

Y für Halogen oder Alkyl steht und

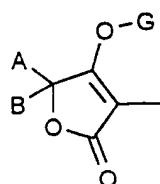
Z für Halogen oder Alkyl steht,

mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

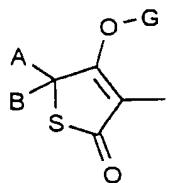
10 Het für eine der Gruppen



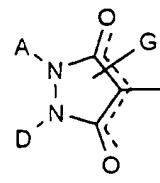
(1),



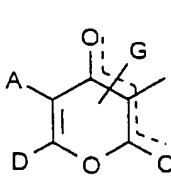
(2),



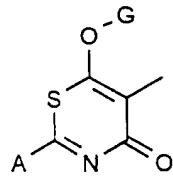
(3),



(4),



(5),



(6) steht.

- 4 -

worin

5 A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

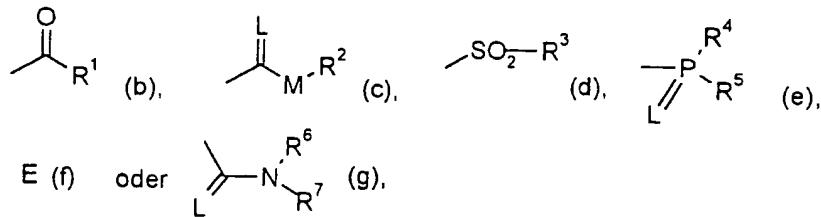
10 B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

15 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkiny, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

20 A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



25

steht,

- 5 -

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocycl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

10 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

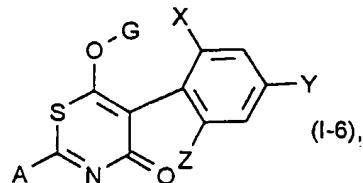
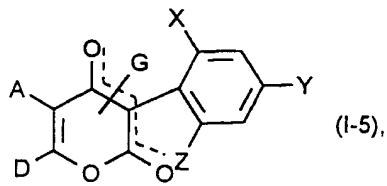
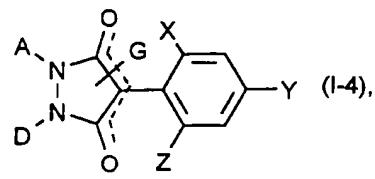
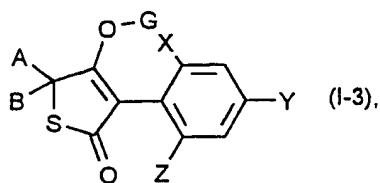
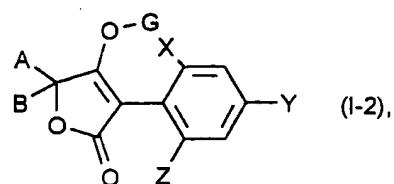
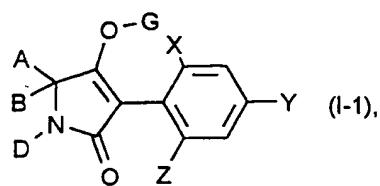
15 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

20 25 Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende

- 6 -

Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

5 Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (6) der Gruppe Het ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-6):



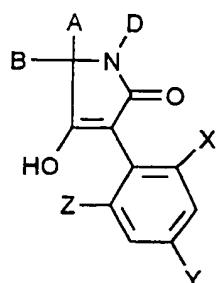
worin

A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

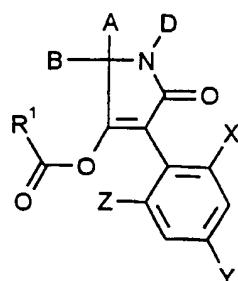
10 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (1) steht,

- 7 -

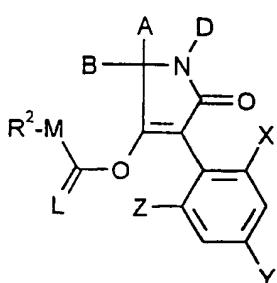
(I-1-a):



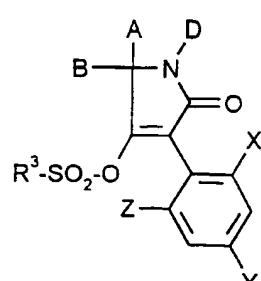
(I-1-b):



(I-1-c):

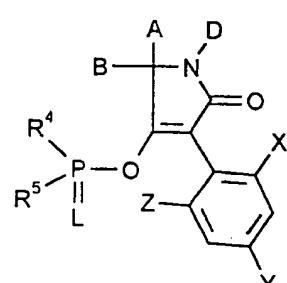


(I-1-d):

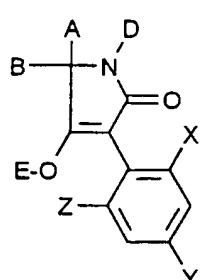


5

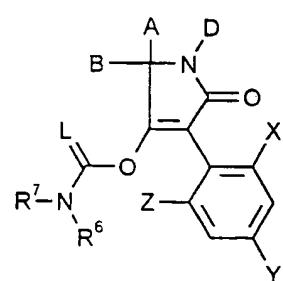
(I-1-e):



(I-1-f):



(I-1-g):



worin

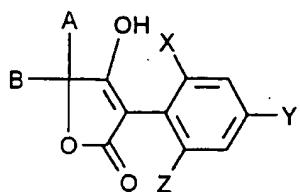
10

A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

- 8 -

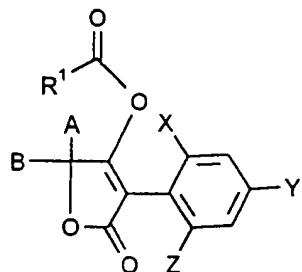
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (2) steht,

(I-2-a):

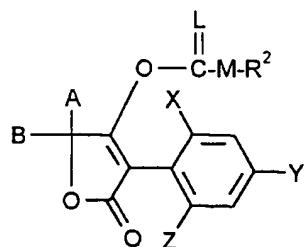


5

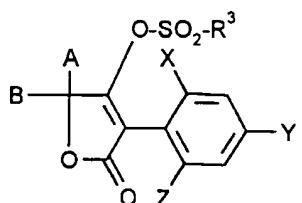
(I-2-b):



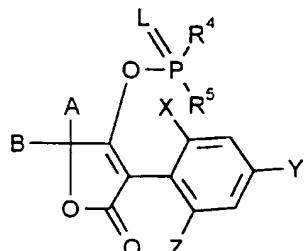
(I-2-c):



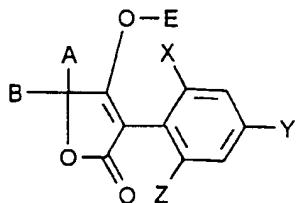
(I-2-d):



(I-2-e):

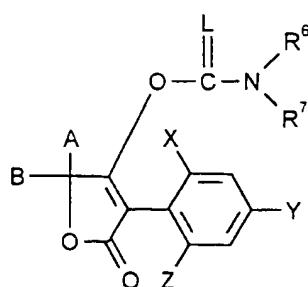


(I-2-f):



10

(I-2-g):



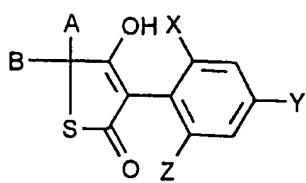
worin

- 9 -

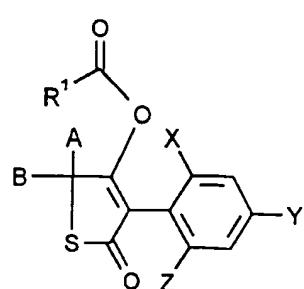
A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn Het für die Gruppe (3) steht,

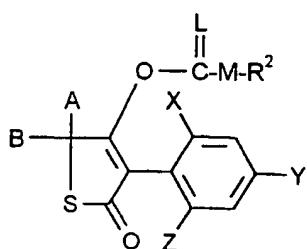
(I-3-a):



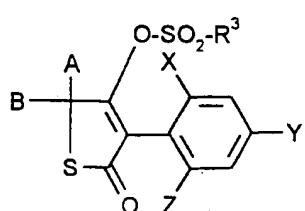
(I-3-b):



(I-3-c):

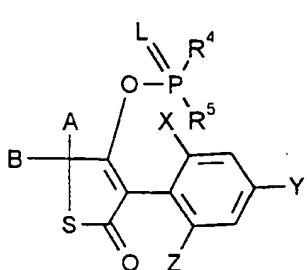


(I-3-d):

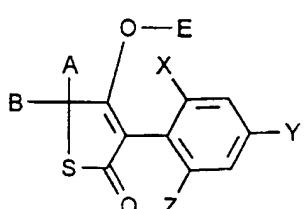


10

(I-3-e):

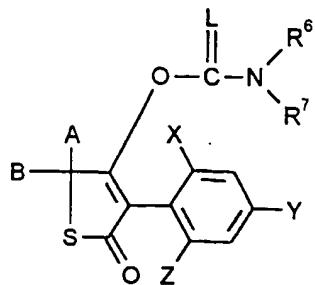


(I-3-f):



- 10 -

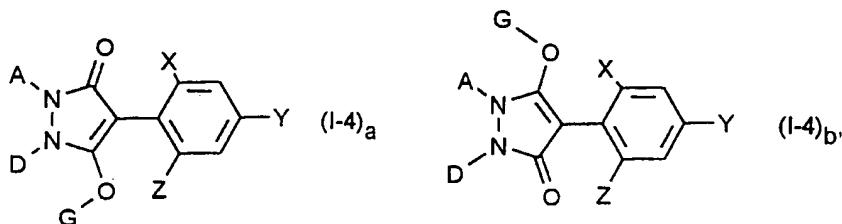
(I-3-g):



worin

5 A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-4) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formeln (I-4)_a und (I-4)_b vorliegen,



10 was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-4) zum Ausdruck gebracht werden soll:

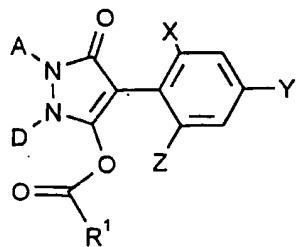
15 Die Verbindungen der Formeln (I-4)_a und (I-4)_b können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formel (I-4)_a und (I-4)_b lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

- 11 -

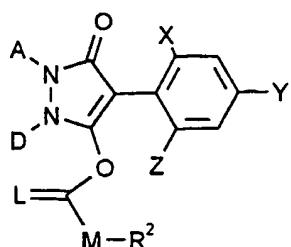
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-b) bis (I-4-g), wenn Het für die Gruppe (4) steht,

(I-4-b):

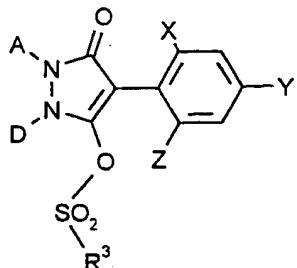


5

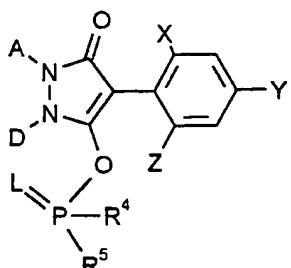
(I-4-c):



(I-4-d):



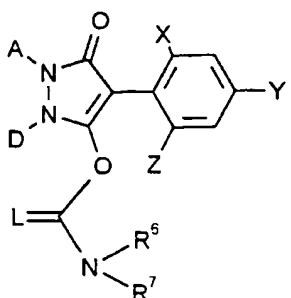
(I-4-e):



(I-4-f):



(I-4-g):



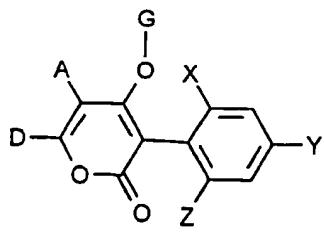
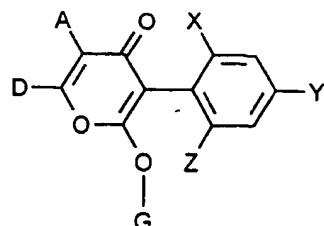
10 worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-5) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-5)_a und (I-5)_b vorliegen,

15

- 12 -

(I-5)_a(I-5)_b

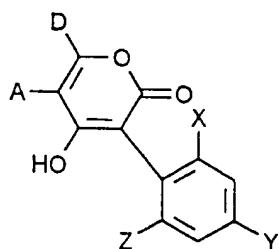
was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-5) zum Ausdruck gebracht werden soll.

5 Die Verbindungen der Formeln (I-5)_a und (I-5)_b können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-5)_a und (I-5)_b lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

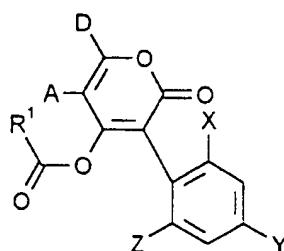
10 Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

15 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn Het für die Gruppe (5) steht,

(I-5-a):

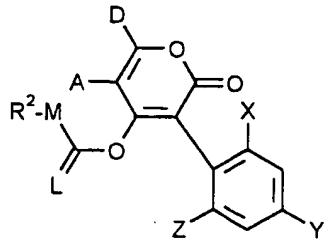


(I-5-b):

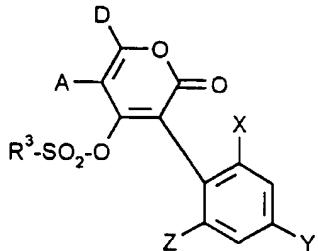


- 13 -

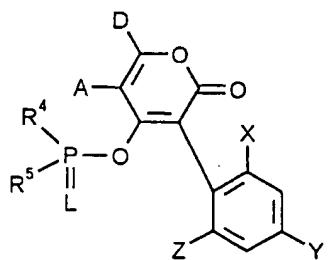
(I-5-c):



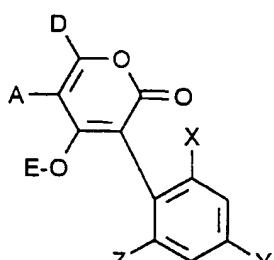
(I-5-d):



(I-5-e):

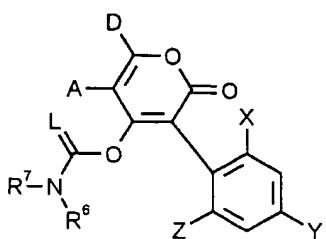


(I-5-f):



5

(I-5-g):



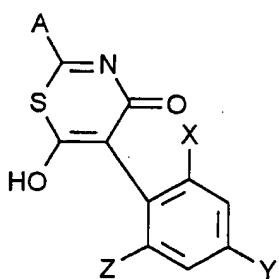
worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

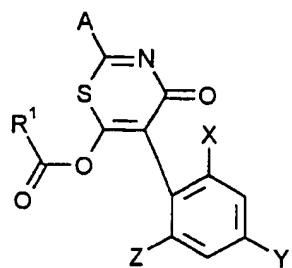
10 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-6-a) bis (I-6-g), wenn Het für die Gruppe (6) steht,

- 14 -

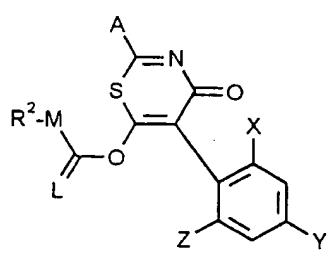
(I-6-a):



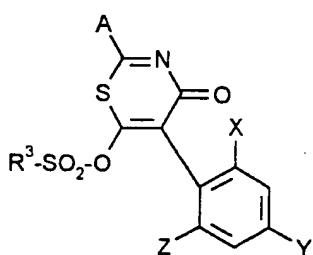
(I-6-b):



(I-6-c):

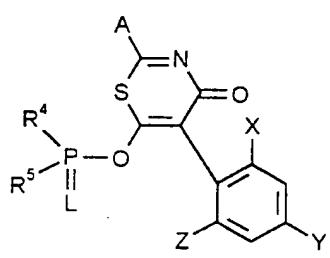


(I-6-d):

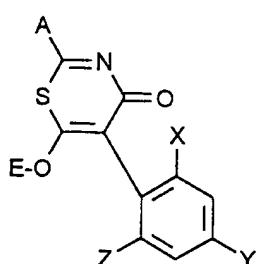


5

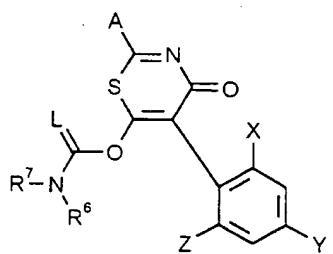
(I-6-e):



(I-6-f):



(I-6-g):



worin

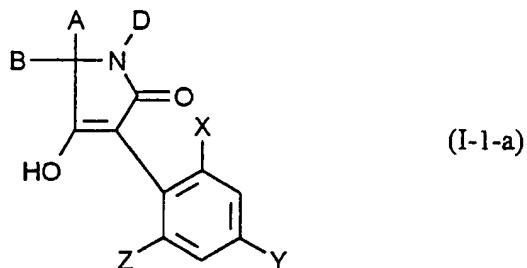
10

A, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

- 15 -

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-1-a)



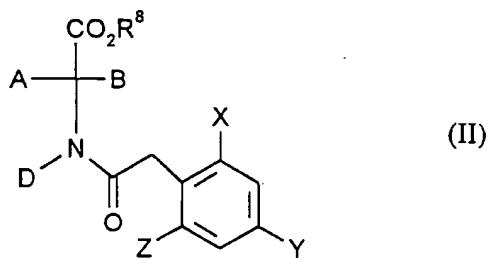
5

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

Verbindungen der Formel (II)



10

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

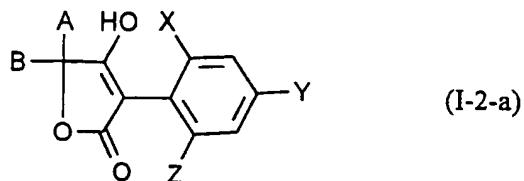
R8 für Alkyl (bevorzugt C1-C6-Alkyl) steht.

15

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

- 16 -

(B) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-2-a)

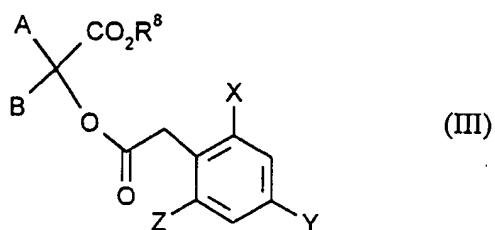


in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (III)

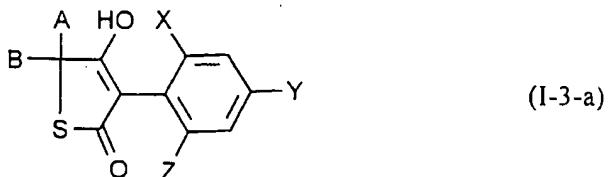


in welcher

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

(C) Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-3-a)



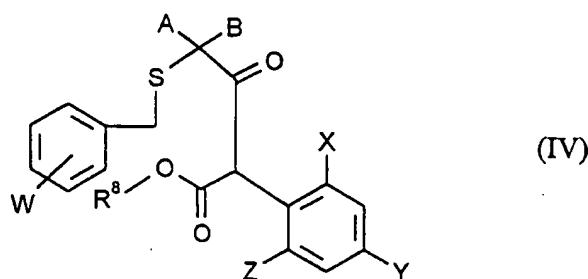
in welcher

- 17 -

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (IV)



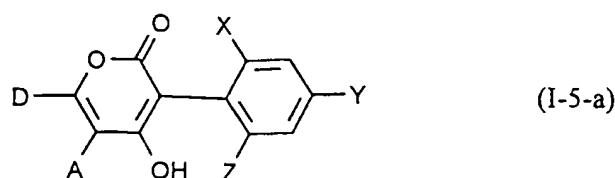
5 in welcher

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C₁-C₈-Alkoxy) steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(E) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-5-a)



in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (VIII)

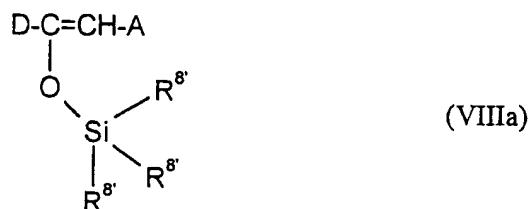
- 18 -



in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben.

oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

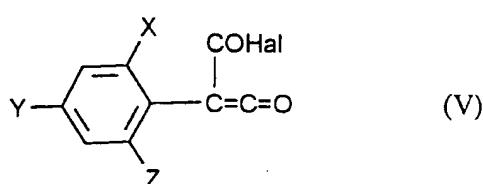


in welcher

A und D die oben angegebene Bedeutung haben und

R^8 für Alkyl (bevorzugt Methyl) steht,

mit Verbindungen der Formel (V)



in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

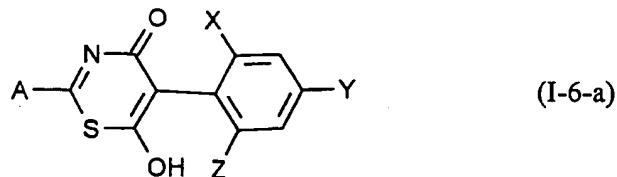
Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht.

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

- 19 -

(F) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-6-a)



in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (IX)

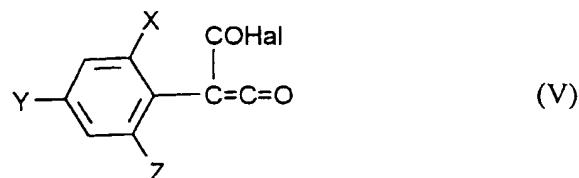


in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel (V)

10



in welcher

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

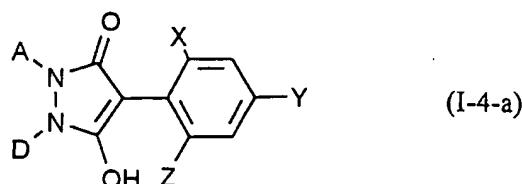
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

15

Außerdem wurde gefunden,

- 20 -

(G) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-3-b), (I-5-b) und (I-6-b), in welchen A, B, D, R¹, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), (I-5-a) und (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und daß man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-4-b), in welcher A, D, R¹, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-4-a)



10 in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, jeweils

a) mit Säurehalogeniden der Formel (X)



in welcher

15 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

b) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI)



20 in welcher

- 21 -

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

5 (H) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-6-c), in welchen A, B, D, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10 mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XII)



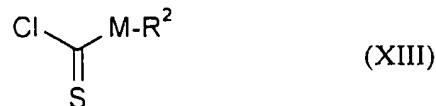
in welcher

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

20 (I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-6-c), in welchen A, B, D, R^2 , M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XIII)



in welcher

- 22 -

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

5 B) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XIV)



in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

10 Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

15 (J) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-6-d), in welchen A, B, D, R³, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV)



20 in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

- 23 -

5 (K) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-6-e), in welchen A, B, D, L, R⁴, R⁵, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI)



in welcher

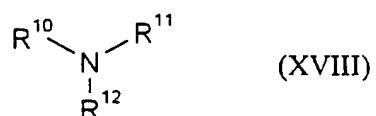
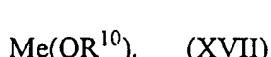
L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

10 Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

15 (L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-6-f), in welchen A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XVII) oder (XVIII)



20 in welchen

- 24 -

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

5 R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C₁-C₈-Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

10 (M) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-6-g), in welchen A, B, D, L, R⁶, R⁷, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

15 α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIX)

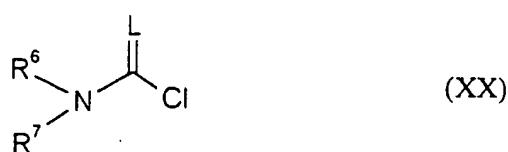


in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

20 β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XX)



in welcher

- 25 -

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr
5 gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide,
Akarizide und auch als Herbizide aufweisen.

Die erfundungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein defi-
niert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend
erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

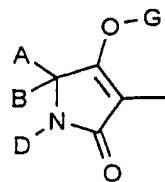
10 X steht bevorzugt für Halogen.

Y steht bevorzugt für Halogen oder C₁-C₆-Alkyl.

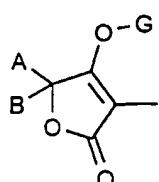
Z steht bevorzugt für Halogen oder C₁-C₆-Alkyl.

Dabei gilt, daß immer einer der Substituenten Y und Z für Halogen und der
andere für Alkyl steht.

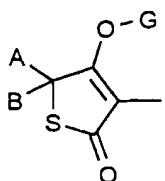
15 Het steht bevorzugt für eine der Gruppen



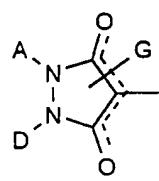
(1),



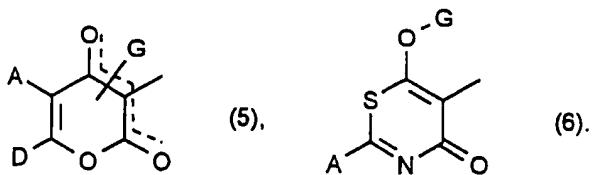
(2),



(3),



(4),



5 A steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

10 B steht bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder

15 20 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

25 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithietyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind stehen bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen

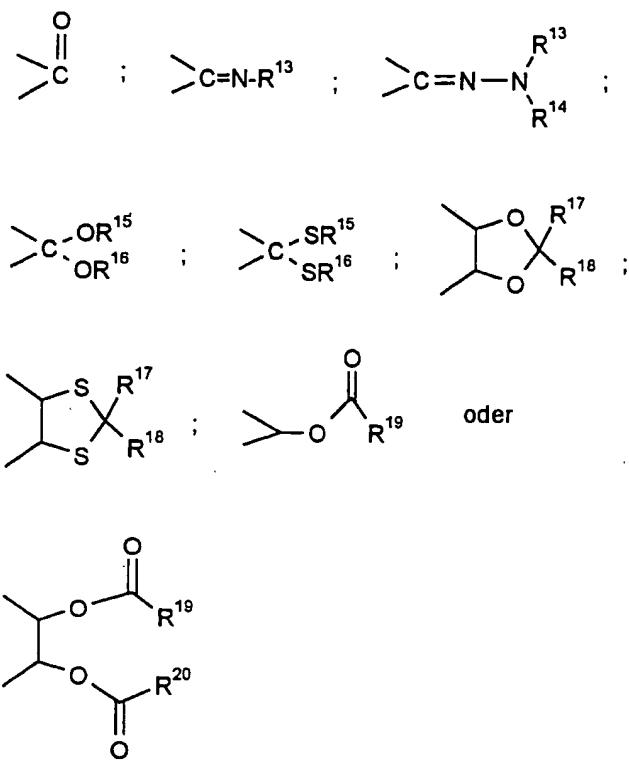
substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl, C₃-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-AlkandiendiyI stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

D steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff oder

A und D stehen gemeinsam bevorzugt für eine C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alken-diyl- oder C₄-C₆-AlkandiendiyIgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-AlkandiendiyIgruppe, in welchen gegebenenfalls jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sind oder in welchen gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden oder

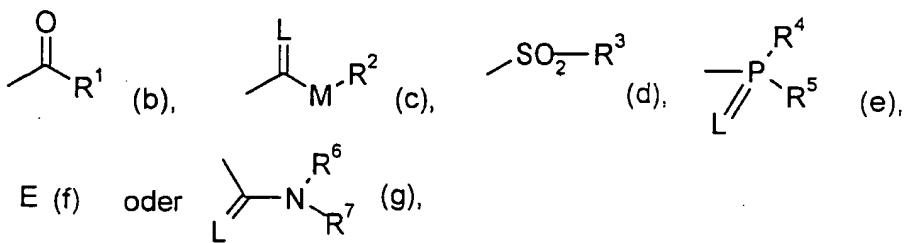
A und D stehen gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

- 28 -



enthalten ist.

G steht bevorzugt im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

10 M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

10 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

15 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

20 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

25 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

- 30 -

R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

5 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

10 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

15 R¹³ steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy.

20 R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl oder

25 R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl.

R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl oder

30

- 31 -

R^{15} und R^{16} stehen gemeinsam bevorzugt für einen C_2 - C_4 -Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C_1 - C_6 -Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

5 R^{17} und R^{18} stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder

10 R^{17} und R^{18} stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_5 - C_7 -Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

15 R^{19} und R^{20} stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Alkylamino, C_3 - C_{10} -Alkenylamino, Di-(C_1 - C_{10} -alkyl)amino oder Di-(C_3 - C_{10} -alkenyl)amino.

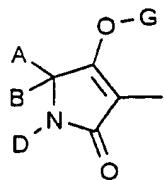
X steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom.

Y steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkyl.

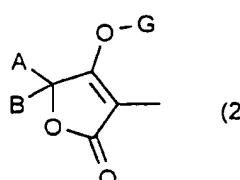
Z steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkyl.

20 Dabei gilt, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht.

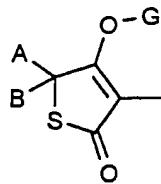
Het steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen



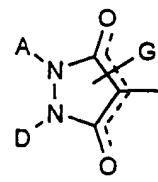
(1).



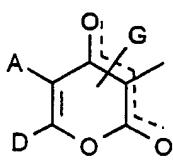
(2).



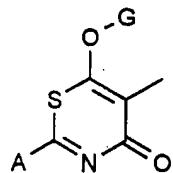
(3).



(4).



(5).



(6).

A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl.

B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substitu-

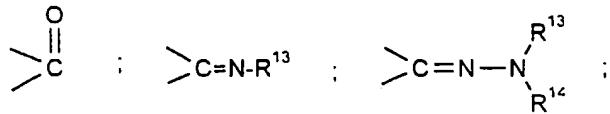
iert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, C₃-C₅-Alkendiyl oder Butadienyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

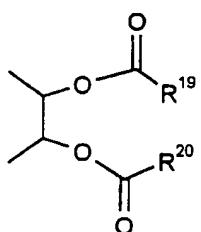
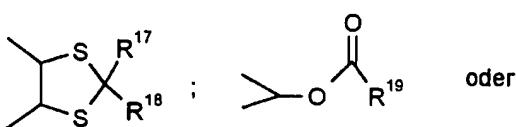
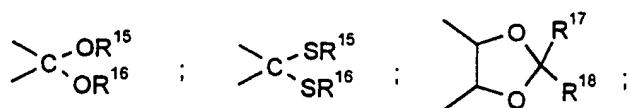
10 D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder

15 A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder

20 worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:

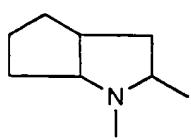


- 34 -

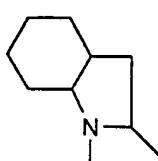


enthalten ist;

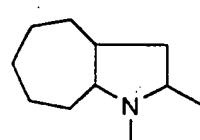
oder A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-27



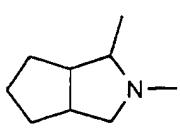
AD-1



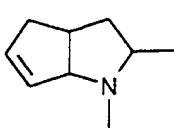
AD-2



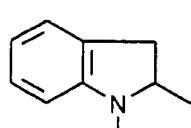
AD-3



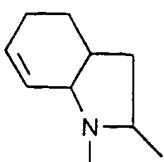
AD-4



AD-5

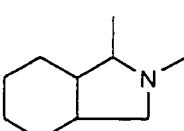


AD-6

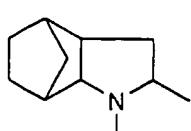


10

AD-7

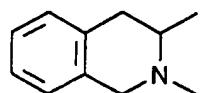


AD-8

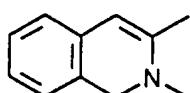


AD-9

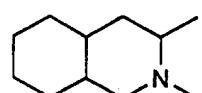
- 35 -



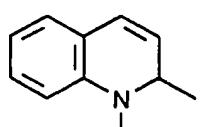
AD-10



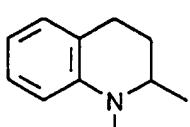
AD-11



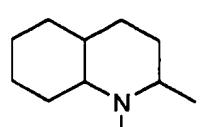
AD-12



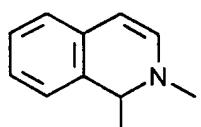
AD-13



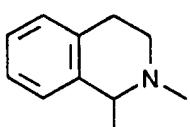
AD-14



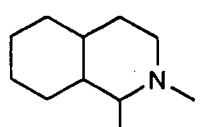
AD-15



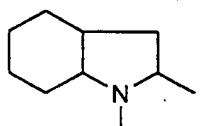
AD-16



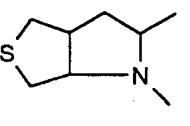
AD-17



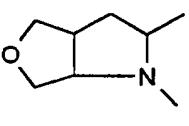
AD-18



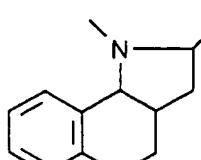
AD-19



AD-20

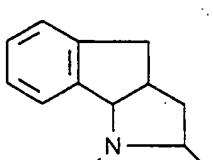


AD-21

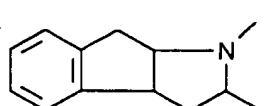


10

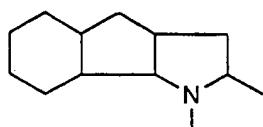
AD-22



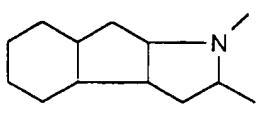
AD-23



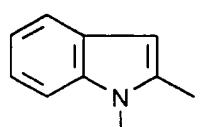
AD-24



AD-25



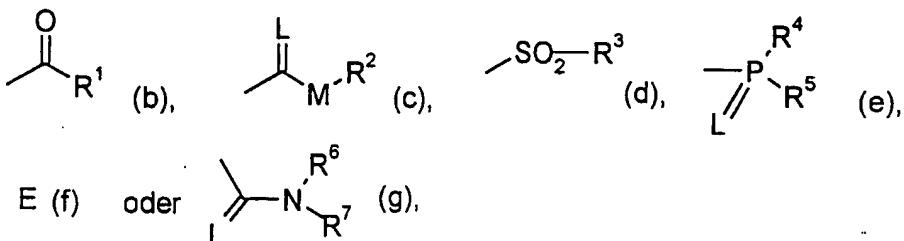
AD-26



AD-27

- 36 -

G steht besonders bevorzugt im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



5 in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

10 R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

20 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

- 37 -

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₅-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₅-alkyl oder
5 Thiazolyloxy-C₁-C₅-alkyl.

R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

10 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

15 R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

20 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

25 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl
30

substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

13 R¹³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyloxy.

14 R¹⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl oder

R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl.

15 R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl oder

R¹⁵ und R¹⁶ stehen zusammen besonders bevorzugt für einen C₂-C₃-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

17 R¹⁷ und R¹⁸ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder

25 R¹⁷ und R¹⁸ stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

- 39 -

R^{19} und R^{20} stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylamino, C_3 - C_6 -Alkenylamino, Di-(C_1 - C_6 -alkyl)amino oder Di-(C_3 - C_6 -alkenyl)amino.

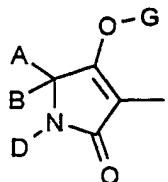
X steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom.

5 Y steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.

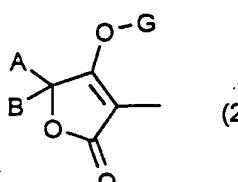
Z steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.

Dabei gilt, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für 10 Alkyl steht.

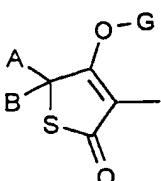
Het steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen



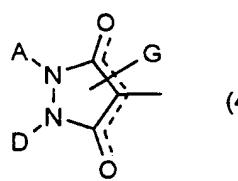
(1),



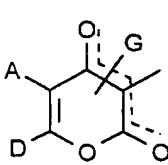
(2),



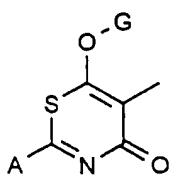
(3),



(4),



(5),



(6),

A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl, Poly- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl oder C_1 - C_6 -Alkylthio- C_1 - C_4 -alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder 15

5 Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridyl oder Benzyl.

B steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder

10 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

15 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₅-C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

20 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₃-C₄-Alkandiyl, C₃-C₄-Alkendiyl oder Butadienyli stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

25 D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff

- 41 -

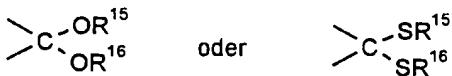
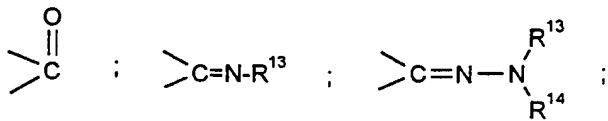
und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl,

5 oder

10

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy substituiert sind oder

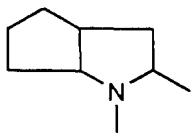
worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen



15

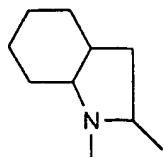
enthalten ist,

oder A und D stehen im Fall der Verbindungen der Formel (I-1) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen:

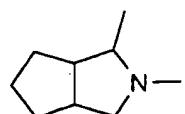


20

AD-1

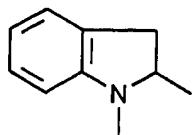


AD-2

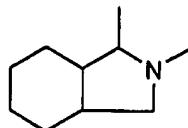


AD-4

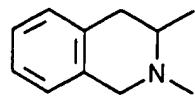
- 42 -



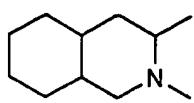
AD-6



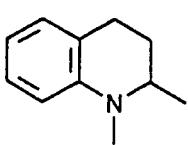
AD-8



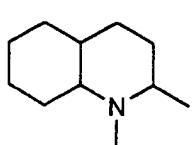
AD-10



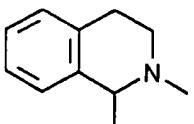
AD-12



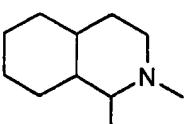
AD-14



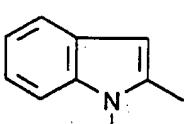
AD-15



AD-17



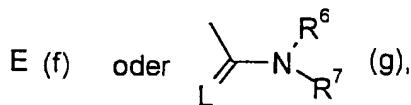
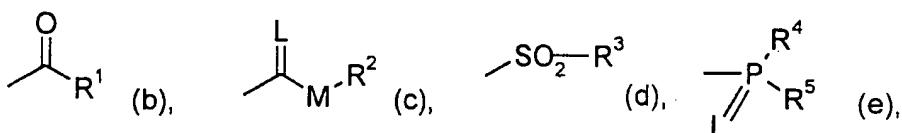
AD-18



AD-27

G steht ganz besonders bevorzugt, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

10



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

- 43 -

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

10 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

15 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder

20 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl.

R² steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

25 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

5 R³ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

10 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

15 R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

20 R¹³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl oder Benzyloxy.

25 R¹⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl oder

30 R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl.

- 45 -

R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen ganz besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl oder

5 R¹⁵ und R¹⁶ stehen zusammen ganz besonders bevorzugt für einen C₂-C₃-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

10 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfnungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

15 Erfnungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

20 Erfnungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

25 Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

- 46 -

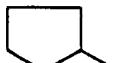
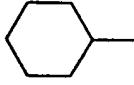
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

Tabelle 1

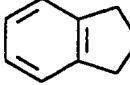
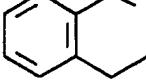
A	B	D
CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	H
C ₃ H ₇	H	H
i-C ₃ H ₇	H	H
C ₄ H ₉	H	H
i-C ₄ H ₉	H	H
s-C ₄ H ₉	H	H
t-C ₄ H ₉	H	H
CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₃ H ₇	CH ₃	H
i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
C ₄ H ₉	CH ₃	H
i-C ₄ H ₉	CH ₃	H
s-C ₄ H ₉	CH ₃	H

- 47 -

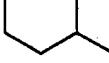
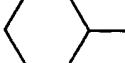
Fortsetzung Tabelle 1:

A	B	D
t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H
	CH ₃	H
	CH ₃	H
	CH ₃	H
-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₄ -		H
-(CH ₂) ₅ -		H
-(CH ₂) ₆ -		H
-(CH ₂) ₇ -		H
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H

Fortsetzung Tabelle 1:

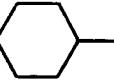
A	B	D
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHi-C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-$	H	
$-\text{CH}_2-\underset{(\text{CH}_2)_4}{\text{CH}}-\text{CH}-\text{CH}_2-$	H	
$-\text{CH}_2-\underset{(\text{CH}_2)_3}{\text{CH}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-$	H	
	H	
	H	

Fortsetzung Tabelle 1:

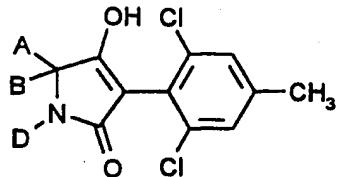
A	D	B
	-(CH ₂) ₃ -	H
	-(CH ₂) ₄ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H
	-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -	H
	-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -	H
	-CH ₂ -S-CH ₂ -	H
	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	H
	-(CH ₂) ₂ -S-CH ₂ -	H
	—CH ₂ —CH— (CH ₂) ₃ —CH—	H
H	CH ₃	H
H	C ₂ H ₅	H
H	C ₃ H ₇	H
H	i-C ₃ H ₇	H
H		H
H		H
H		H
CH ₃	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H

- 50 -

Fortsetzung Tabelle 1:

A	D	B
CH ₃	C ₃ H ₇	H
CH ₃	i-C ₃ H ₇	H
CH ₃		H
CH ₃		H
CH ₃		H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

- 51 -

Tabelle 2

A	B	D
CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	H
C ₃ H ₇	H	H
i-C ₃ H ₇	H	H
C ₄ H ₉	H	H
i-C ₄ H ₉	H	H
s-C ₄ H ₉	H	H
t-C ₄ H ₉	H	H
CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₃ H ₇	CH ₃	H
i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
C ₄ H ₉	CH ₃	H
i-C ₄ H ₉	CH ₃	H
s-C ₄ H ₉	CH ₃	H

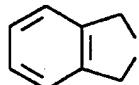
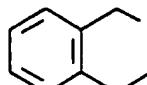
- 52 -

Fortsetzung Tabelle 2:

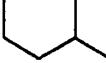
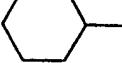
A	B	D
t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H
	CH ₃	H
	CH ₃	H
	CH ₃	H
-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₄ -		H
-(CH ₂) ₅ -		H
-(CH ₂) ₆ -		H
-(CH ₂) ₇ -		H
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		H
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -		H
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		H

- 53 -

Fortsetzung Tabelle 2:

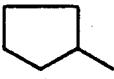
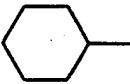
A	B	D
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_i\text{-C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH---}(\text{CH}_2)_2-\text{CH---} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	H	
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH---}(\text{CH}_2)_4-\text{CH---CH}_2- \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \end{array}$	H	
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH---}(\text{CH}_2)_3-\text{CH---}(\text{CH}_2)_2- \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array}$	H	
	H	
	H	

Fortsetzung Tabelle 2:

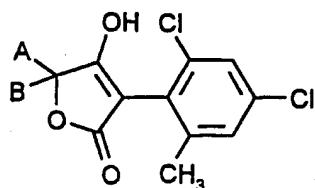
A	D	B
$-(\text{CH}_2)_3-$	H	
$-(\text{CH}_2)_4-$	H	
$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$	H	
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$	H	
$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CHCH}_3-$	H	
$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	H	
$-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$	H	
$-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	H	
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH} & \text{---CH---} \\ & \boxed{(\text{CH}_2)_3} \end{array}$	H	
H	CH ₃	H
H	C ₂ H ₅	H
H	C ₃ H ₇	H
H	i-C ₃ H ₇	H
H		H
H		H
H		H
CH ₃	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H

- 55 -

Fortsetzung Tabelle 2:

A	D	B
CH ₃	C ₃ H ₇	H
CH ₃	i-C ₃ H ₇	H
CH ₃		H
CH ₃		H
CH ₃		H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

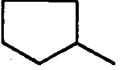
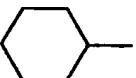
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

Tabelle 3

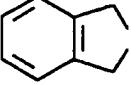
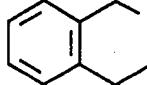
A	B
CH ₃	H
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C ₄ H ₉	H
t-C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃

- 57 -

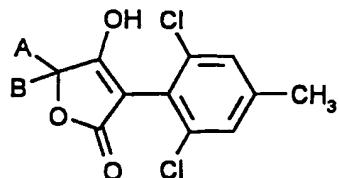
Fortsetzung Tabelle 3:

A	B
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₅ -	
-(CH ₂) ₆ -	
-(CH ₂) ₇ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	

Fortsetzung Tabelle 3:

A	B
	$-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHi-C_3H_7-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$
	$-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$
	$-CH_2-CH-(CH_2)_2-CH-$ CH ₂ CH ₂
	$-CH_2-CH-\underset{(CH_2)_4}{\text{---}}-CH-CH_2-$
	$-CH_2-CH-\underset{(CH_2)_3}{\text{---}}-CH-(CH_2)_2-$
	
	

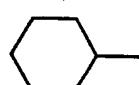
- 59 -

Tabelle 4

A	B
CH ₃	H
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C ₄ H ₉	H
t-C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃

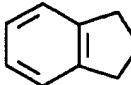
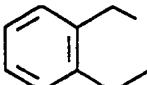
- 60 -

Fortsetzung Tabelle 4:

A	B
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₅ -	
-(CH ₂) ₆ -	
-(CH ₂) ₇ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	

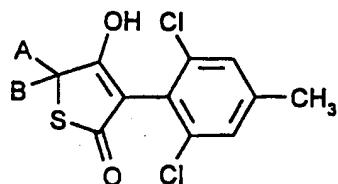
- 61 -

Fortsetzung Tabelle 4:

A	B
	$-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHi-C_3H_7-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$
	$-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$
	$-CH_2-CH-(CH_2)_2-CH-$ CH ₂
	$-CH_2-CH-(CH_2)_4-CH-CH_2-$ (CH ₂) ₄
	$-CH_2-CH-(CH_2)_3-$ (CH ₂) ₃
	
	

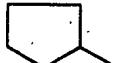
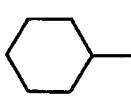
- 62 -

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) genannt:

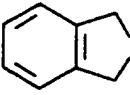
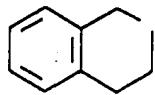
Tabelle 5

A	B
CH ₃	H
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C ₄ H ₉	H
t-C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃

Fortsetzung Tabelle 5:

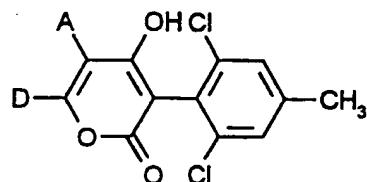
A	B
t-C ₄ H ₉	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
	CH ₃
	CH ₃
	CH ₃
-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₄ -	
-(CH ₂) ₅ -	
-(CH ₂) ₆ -	
-(CH ₂) ₇ -	
-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	
-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	
-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	
-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	

Fortsetzung Tabelle 5:

A	B
	$-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-CHi-C_3H_7-(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$
	$-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$
	$-CH_2-CH-(CH_2)_2-CH-$ CH ₂ CH ₂
	$-CH_2-CH-(CH_2)_4-CH-CH_2-$ (CH ₂) ₄
	$-CH_2-CH-(CH_2)_3-CH-(CH_2)_2-$ (CH ₂) ₃
	
	

- 65 -

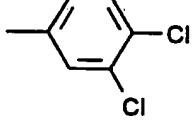
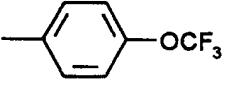
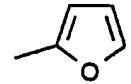
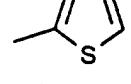
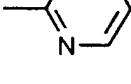
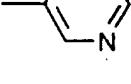
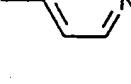
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-5-a) genannt:

Tabelle 6

A	D
H	CH ₃
H	C(CH ₃) ₃
H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl
CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₂ CHCH ₃ CH ₂ CH ₃
H	CH=C(CH ₃) ₂
CH ₃	
CH ₃	
CH ₃	

- 66 -

Fortsetzung Tabelle 6:

A	D
CH ₃	
CH ₃	
	CH ₃
H	
CH ₃	
CH ₃	
CH ₃	
CH ₃	

- 67 -

Fortsetzung Tabelle 6:

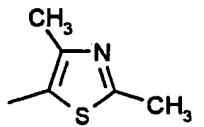
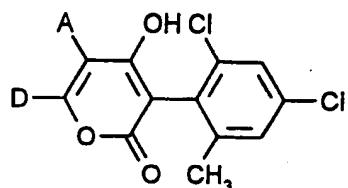
A	D
H	
CH ₃	C ₅ H ₉
CH ₃	C ₃ H ₅
H	C ₃ H ₄ Cl
(CH ₂) ₃	
(CH ₂) ₄	
C(CH ₃) ₂ OC(CH ₃) ₂	

Tabelle 7

A	D
H	CH ₃
H	C(CH ₃) ₃
H	C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl
CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₂ CHCH ₃ CH ₂ CH ₃
H	CH=C(CH ₃) ₂
CH ₃	

- 69 -

Fortsetzung Tabelle 7:

A	D
CH ₃	
	CH ₃
H	
CH ₃	
H	
CH ₃	C ₅ H ₉
CH ₃	C ₃ H ₅

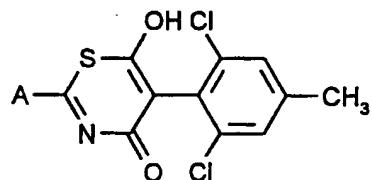
- 70 -

Fortsetzung Tabelle 7:

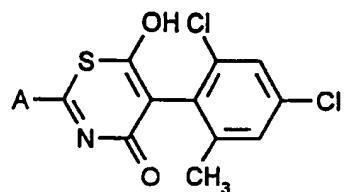
A	D
H	C ₃ H ₄ Cl
(CH ₂) ₃	
(CH ₂) ₄	
	C(CH ₃) ₂ OC(CH ₃) ₂

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-6-a) genannt:

Tabelle 8



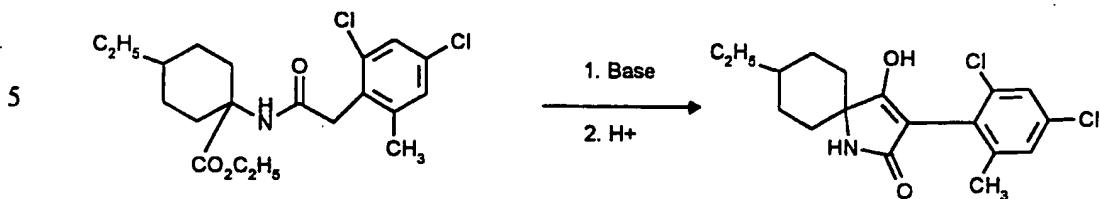
A
CH ₃
CH(CH ₃) ₂

Tabelle 9

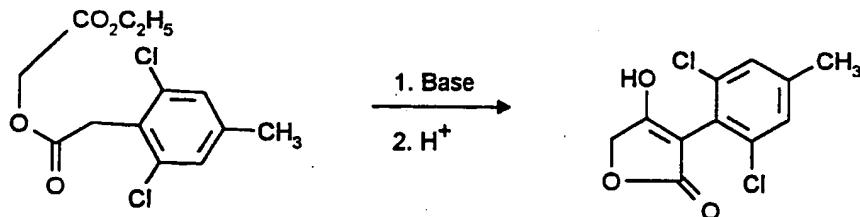
A
CH ₃
CH(CH ₃) ₂

- 73 -

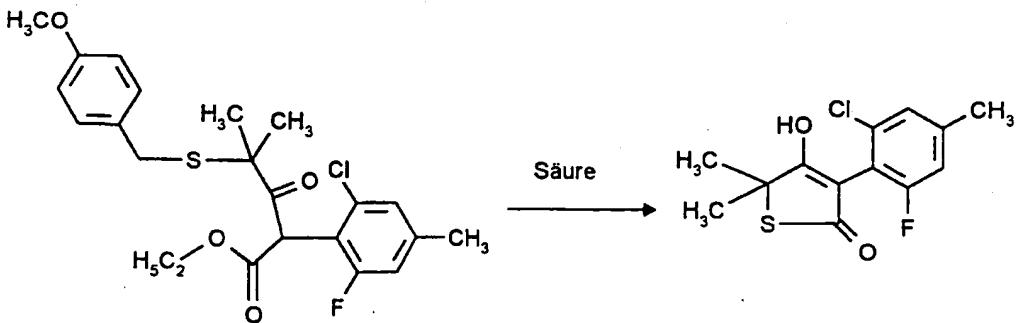
Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(2,4-Dichlor-6-methyl)-phenylacetyl]-1-amino-4-ethyl-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2,6-Dichlor-4-methyl)-phenylacetyl]-hydroxyessigsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

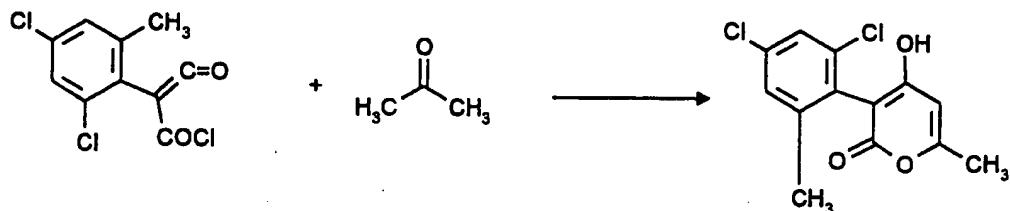


10 Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[(2-Chlor-6-fluor-4-methyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



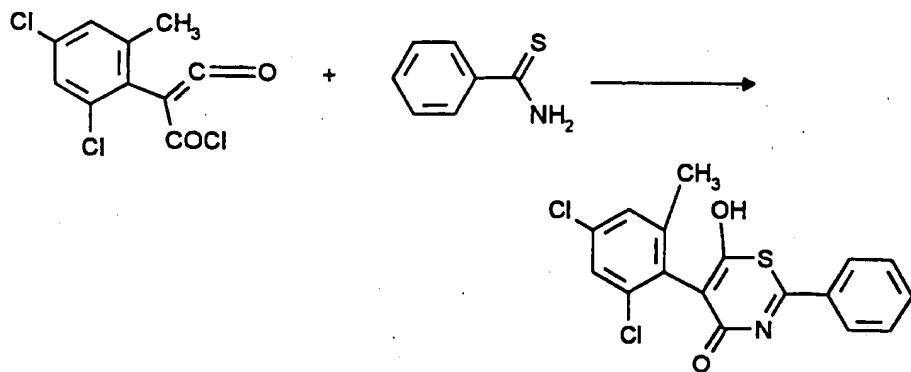
15 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[(2,4-Dichlor-6-methyl)-phenyl]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

- 74 -



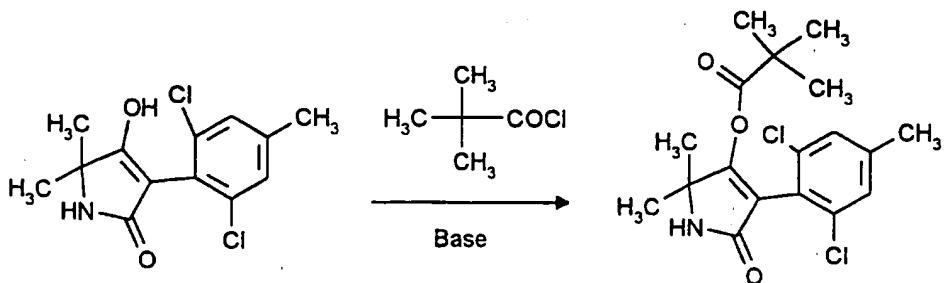
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) (Chlorcarbonyl)-2-[(2,4-Dichlor-6-methyl)-phenyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5



10

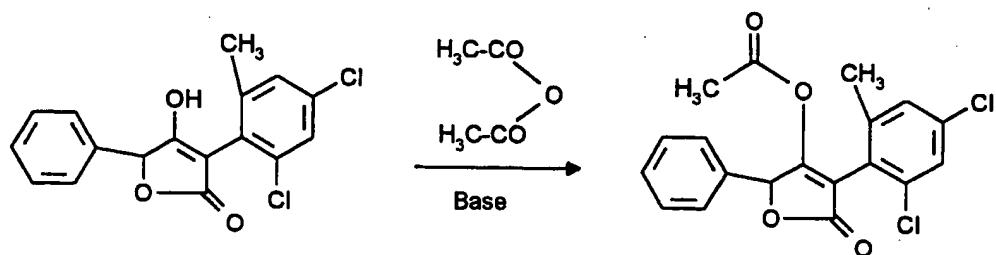
Verwendet man gemäß Verfahren (G α) 3-[(2,6-Dichlor-4-methyl)-phenyl]-5,5-dimethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



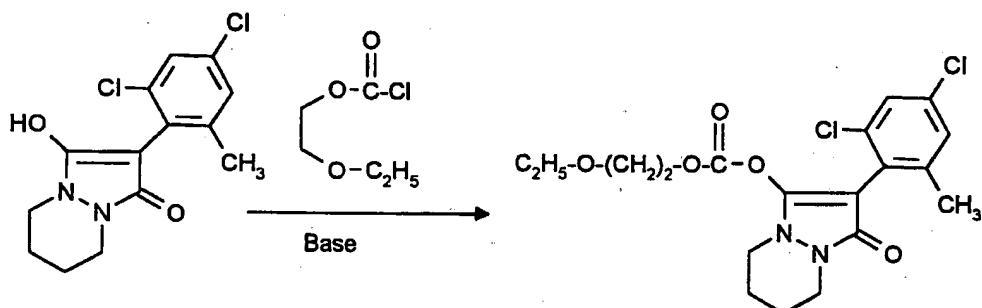
15

Verwendet man gemäß Verfahren (G) (Variante B) 3-[(2,4-Dichlor-6-methyl)-phe-nyl]-4-hydroxy-5-phenyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

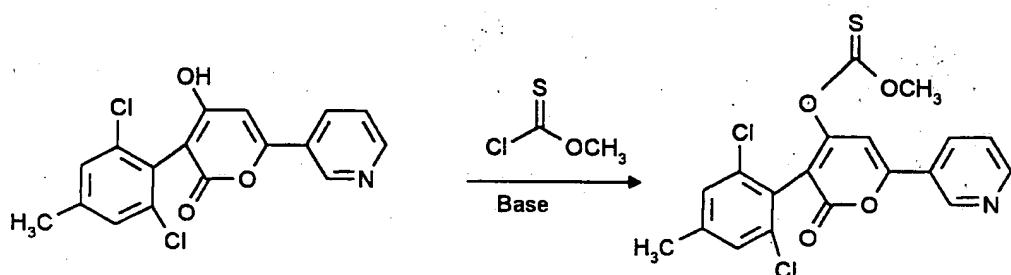
- 75 -



Verwendet man gemäß Verfahren (H) 8-[(2,4-Dichlor-6-methyl)-phenyl]-1,6-diaza-bicyclo-(4,3,0)^{1,6}-nonan-7,9-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

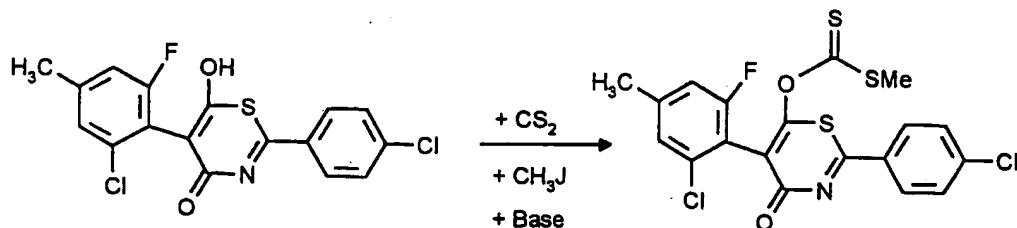


Verwendet man gemäß Verfahren (I), Variante α 3-[(2,6-Dichlor-4-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-6-(3-pyridyl)-pyron und Chloromonothioameisäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:



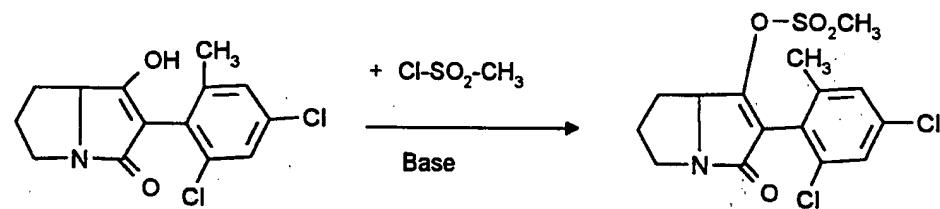
Verwendet man gemäß Verfahren (K), Variante β 5-[(2-Chlor-6-fluor-4-methyl)-phenyl]-6-hydroxy-2-(4-chlorophenyl)-thiazin-4-on, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

- 76 -



Verwendet man gemäß Verfahren (J) 2-[(2,4-Dichlor-6-methyl)-phenyl]-1,5-trimethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

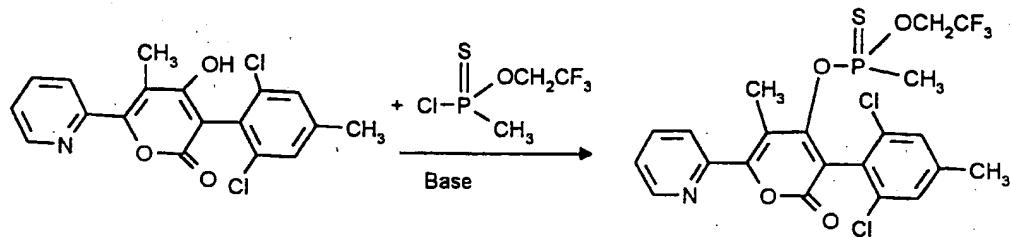
5



10

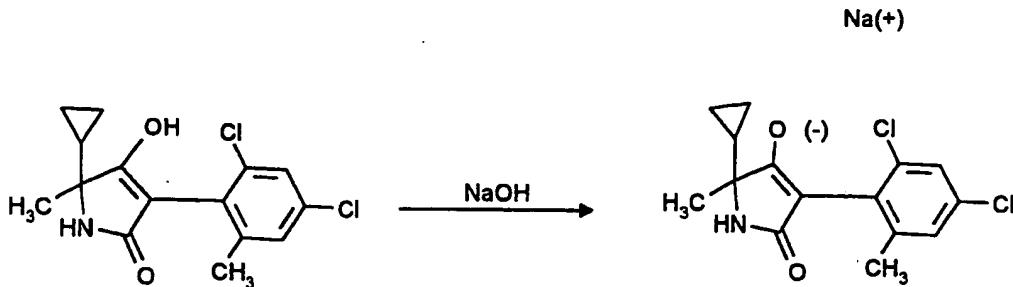
Verwendet man gemäß Verfahren (K) 2-[(2,6-Dichlor-4-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(2-pyridyl)-pyron und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

15



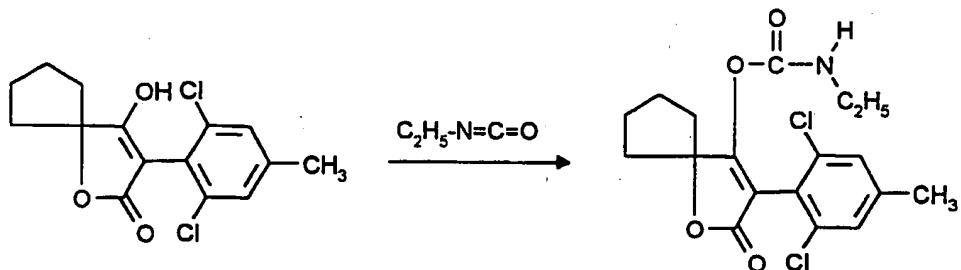
Verwendet man gemäß Verfahren (L) 3-[(2,4-Dichlor-6-methyl)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfundungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

- 77 -



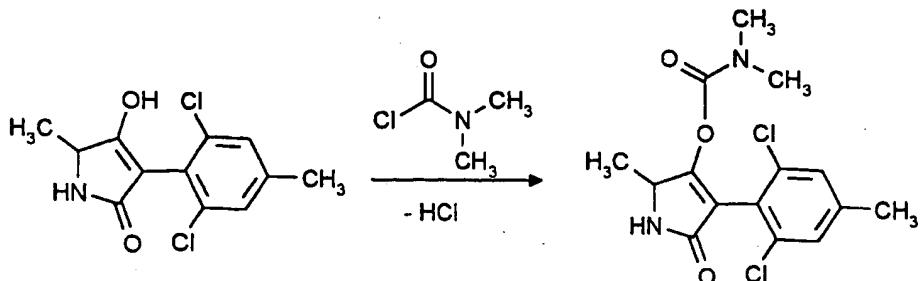
5

Verwendet man gemäß Verfahren (M) Variante α 3-[(2,6-Dichlor-4-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-tetramethylen- Δ^3 -dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



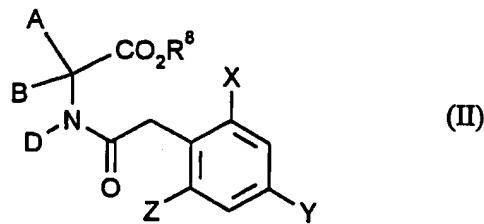
10

Verwendet man gemäß Verfahren (M) Variante β 3-[(2,6-Dichlor-4-methyl)-phenyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



- 78 -

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)



in welcher

5 A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutungen haben,

sind neu.

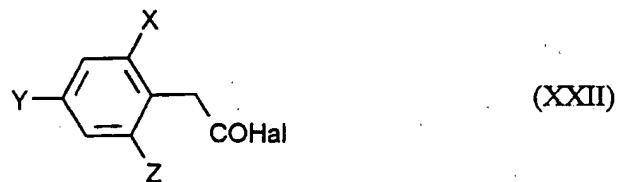
Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XXI)



10 in welcher

A, B, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylsäurehalogeniden der Formel (XXII)



in welcher

15 X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

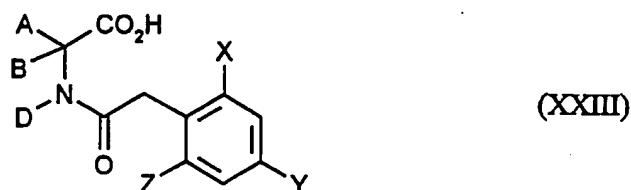
- 79 -

Hal für Chlor oder Brom steht,

acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968)

oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXIII)

5



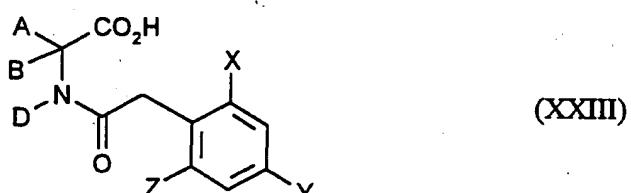
in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XXIII)

10



in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

15

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIII), wenn man Aminosäuren der Formel (XXIV)

- 80 -

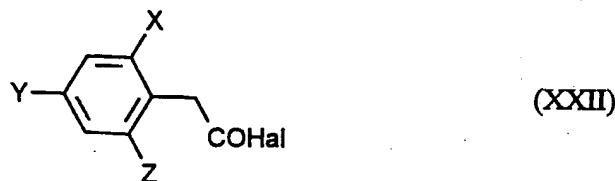


in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

5



in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

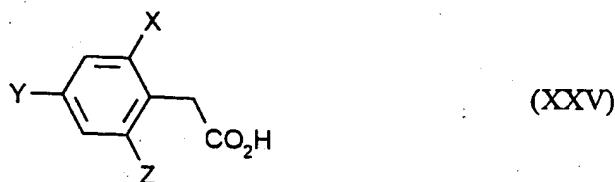
10 nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XXII) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXII) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXV)

15 in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

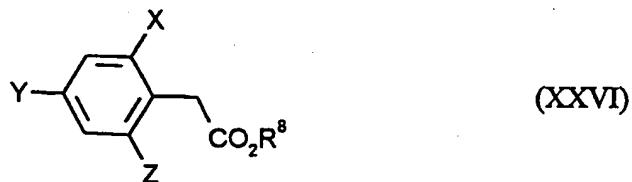


- 81 -

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXV) sind neu, ausgenommen 2,,4-Dichlor-6-methyl-phenylessigsäure (siehe Crosby et al., J. Agric. Food Chem. 33 569-73 (1985)).

10 Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXVI)



in welcher

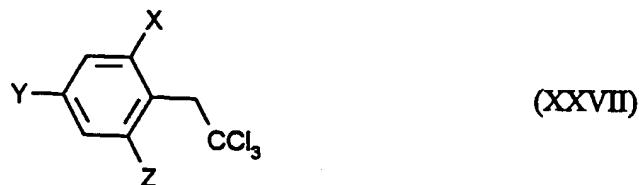
X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

15 in Gegenwart einer Säure (z.B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z.B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z.B. eines wässrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.

20 Die Verbindungen der Formel (XXVI) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVI) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XXVII)

- 82 -



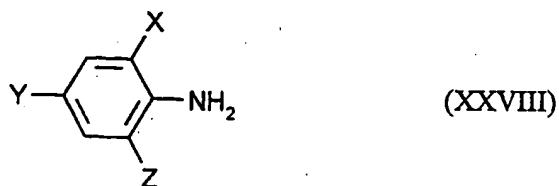
in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Alkoholaten (z.B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder
5 Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z.B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umgesetzt.

10 Die Verbindungen der Formel (XXVII) sind neu.

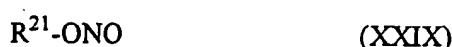
Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVII) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXVIII)



in welcher

15 X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXIX)



in welcher

R^{21} für Alkyl, bevorzugt C₁-C₆-Alkyl steht,

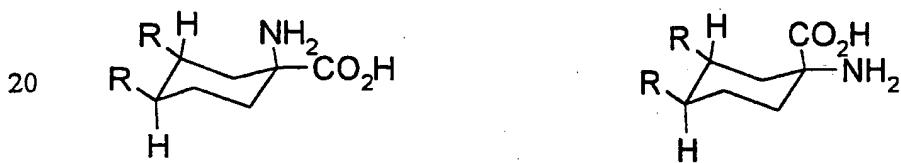
- 83 -

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) umsetzt.

5 Die Verbindungen der Formel (XXVIII) und (XXIX) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

Die Verbindungen der Formel (XXI) und (XXIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXIVa), in der A und B einen Ring bilden, sind im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.



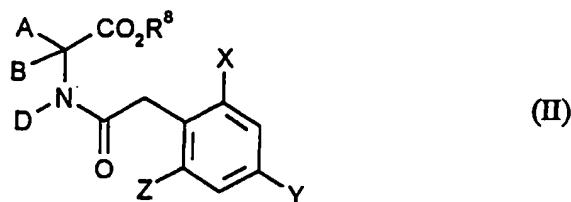
Bucherer-Bergs-Synthese
(β -Isomeres)

Strecker-Synthese
(α -Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

25 Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

- 84 -

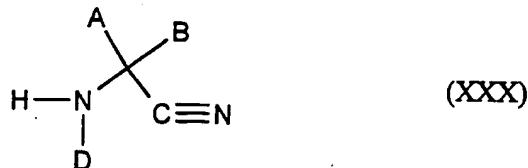


in welcher

A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXX)

5



in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

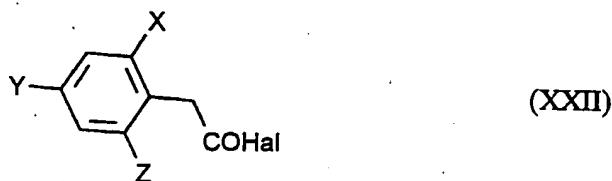
mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

10

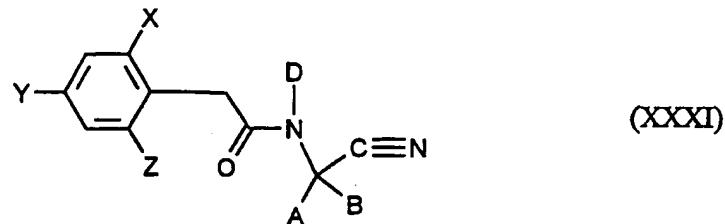
in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

zu Verbindungen der Formel (XXXI)



- 85 -



in welcher

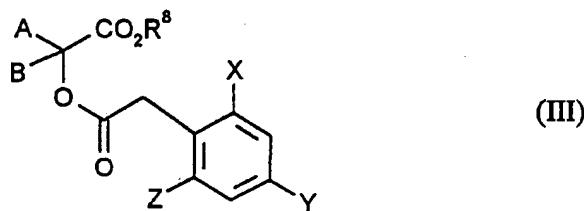
A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

umsetzt,

5 und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

Die Verbindungen der Formel (XXXI) sind ebenfalls neu.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)



10 in welcher

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man

15 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXXII)

- 86 -

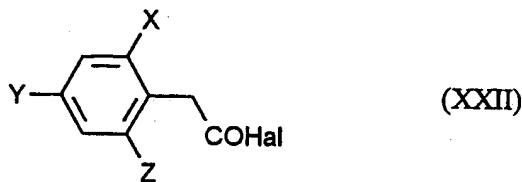


in welcher

A, B und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

5



in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,

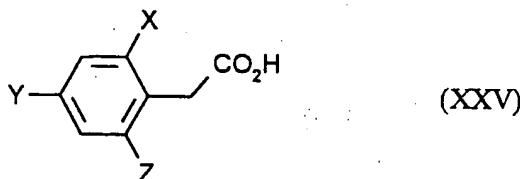
acyliert (Chem. Reviews 52, 237-416 (1953)).

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man

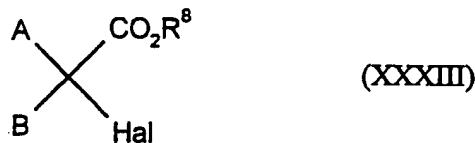
10 substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXV)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit α -Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXIII)

- 87 -



in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

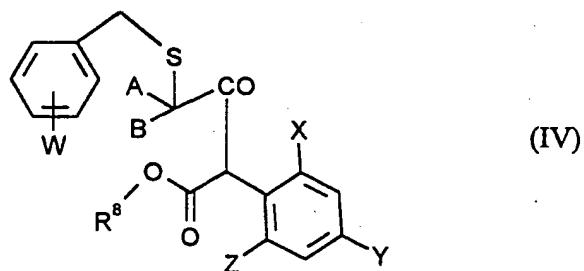
Hal für Chlor oder Brom steht,

5 alkyliert.

Die Verbindungen der Formel (XXXIII) sind käuflich oder in einfacher Weise nach bekannten Methoden herstellbar.

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

10



in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

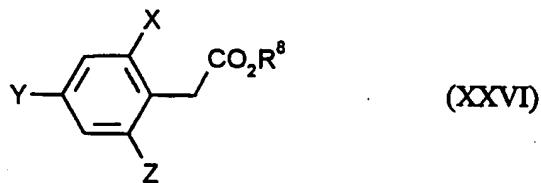
sind neu.

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

15

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXVI)

- 88 -

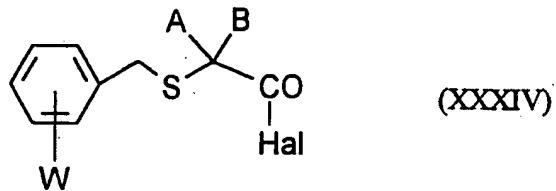


in welcher

X, Y, R⁸ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXIV)

5



in welcher

A, B und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und

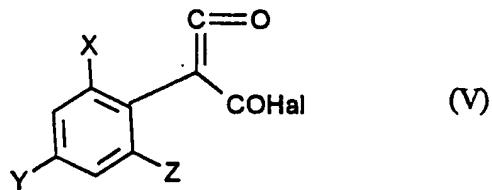
Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

10 in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z.B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), 26, 1589).

15 Die beim Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (V) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975 und DE 1 945 703). Man erhält die Verbindungen der Formel (V)

- 89 -



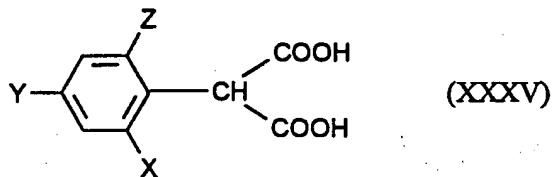
in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

5 wenn man

substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXV)



in welcher

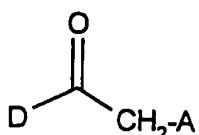
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, bei einer Temperatur zwischen -20°C
15 und 200°C, bevorzugt zwischen 0°C und 150°C, umsetzt.

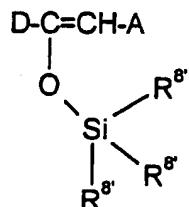
Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXV) sind neu. Sie lassen sich aber in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff).

- 90 -

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonylverbindungen der Formel (VIII) oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)



(VIII)



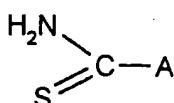
(VIIIa)

5 in welchen

A, D und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

10 Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) als Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (V) wurden bereits beim erfindungsgemäßen Verfahren (E) beschrieben. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) benötigten Thioamide der Formel (IX)



(IX)

in welcher

15 A die oben angegebene Bedeutung hat,

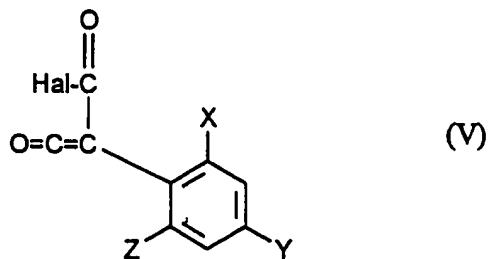
sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

Die beim Verfahren (G) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (I-4-a) sind bekannt und/oder lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Methoden herstellen (vgl. auch WO 92/16510).

20 Man erhält die Verbindungen der Formel (I-4-a) beispielsweise, wenn man

- 91 -

Verbindungen der Formel (V)



in welcher

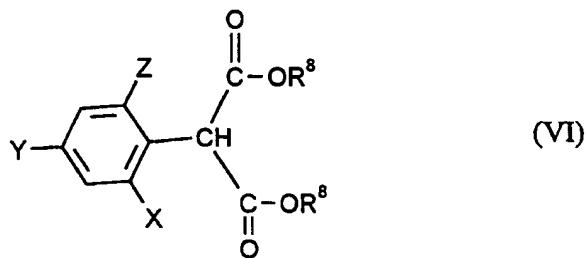
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

5 und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

oder

Verbindungen der Formel (VI)



10 in welcher

R⁸, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Hydrazinen der Formel (VII)



in welcher

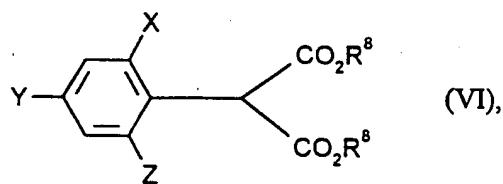
- 92 -

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels,

wobei verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylool, ferner Ether,
 wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldi-
 methylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan,
 Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie, nur im Fall, daß Verbindun-
 gen der Formel (VI) eingesetzt werden, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propa-
 nol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol, und gegebenenfalls in
 Gegenwart einer Base, wobei in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (V)
 eingesetzt werden, anorganische Basen, insbesondere Alkali- oder Erdalkali-
 carbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat sowie orga-
 nische Basen wie beispielsweise Pyridin oder Triethylamin in Betracht kommen
 und in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden,
 Alkalimetall- und Erdalkalimetallocide, -hydroxide und -carbonate, wie Natrium-
 hydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat,
 Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentrans-
 ferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammonium-
 bromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (=
 Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können, Alkalimetalle wie
 Natrium oder Kalium, Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie
 Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalime-
 tallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat in
 Betracht kommen, bei Temperaturen zwischen -20°C und 250°C, vorzugsweise
 zwischen 0°C und 150°C umsetzt.

25 Die Malonsäureester der Formel (VI)



in welcher

R⁸, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind neu. Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff.).

Die Hydrazine der Formel (VII)

5 A-NH-NH-D (VII),

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. 585, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965), EP 508 126).

15 Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (G), (H), (I), (J), (K), (L) und (M) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (X), Carbonsäureanhydride der Formel (XI), Chlorameisensäureester oder Chloramei-
sensäurethioester der Formel (XII), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XIII), Alkylhalogenide der Formel (XIV), Sulfonsäurechloride der Formel (XV), Phosphorverbindungen der Formel (XVI) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XVII) und (XVIII) und Isocyanate der Formel (XIX) und Carbamidsäurechloride der Formel (XX)
20 sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (VII), (VIII), (IX) bis (XXI), (XXIV) und (XXXII) bis (XXXIV) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

25 Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallocxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylool, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallocide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine

oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

5 Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

10 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

15 15 Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden, wie z.B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere werden halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z.B. Trifluoressigsäure verwendet.

20 20 Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z.B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure in katalytischen Mengen einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylverbindungen der Formel (VIII) oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base oder N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird vorzugsweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VIII) oder (VIIIa) und (V) und gegebenenfalls den Säureakzeptor im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thioamide der Formel (IX) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) gegebenenfalls

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (F) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IX) und (V) und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (G α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- 99 -

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, 5 Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in 10 Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (G α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), 15 Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloclide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man 20 bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (G α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und das Carbonsäurehalogenid der 25 Formel (X) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (G β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der 30 Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- 100 -

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als
5 Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Gß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.
10

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Gß) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und das Carbonsäureanhydrid der
15 Formel (XI) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.
20

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisen-säurethioestern der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
25

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetallocide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kalium-
30

- 101 -

carbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester der Formel (XII) im allgemeinen jeweils in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit (I α) Verbindungen der Formel (XIII) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (I β) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

- 102 -

Beim Herstellungsverfahren (I α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (XIII) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

5 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

10 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

15 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

20 Beim Herstellungsverfahren (I β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

25 Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) durch Zusatz einer Base (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (Iβ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, 5 Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

10 Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

15 Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (XIV) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25 Beim Herstellungsverfahren (J) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-6-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XV) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Das Verfahren (J) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

5 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

10 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

15 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

20 Beim Herstellungsverfahren (K) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-6-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XVI) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

25 Das Verfahren (K) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenechlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

Das Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XVII) oder Aminen der Formel (XVIII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (L) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (L) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (M) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit ($M\alpha$) Verbindungen der Formel (XIX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder ($M\beta$) mit Verbindungen der Formel (XX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren ($M\alpha$) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XIX) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

- 106 -

Das Verfahren (Ma) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

5 Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

10 Beim Herstellungsverfahren (Mβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XX) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

15 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenechlorid eingesetzt.

20 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotionierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

25 Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente 5 Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*

10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

15 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

20 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.* *Psylla spp.*

- 108 -

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*,
5 *Cheimatobia brumata*, *Lithocletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*,
Bucculatrix thurberiella, *Phyllocoptis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*,
10 *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*,
Panolis flammea, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carcaposa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*,
Cacoecia podana, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambiguella*,
15 *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*,
15 *Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varive stis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*,
20 *Anthrenus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solsti tialis*,
25 *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*,
25 *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Stomoxyx spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spp.*
30 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*,
Dermanyssus gallinae, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptuta oleivora*, *Boophilus spp.*,

- 109 -

Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) oder gegen die Larven der grünen Reiszikade (Nephrotettix cincticeps) oder gegen die Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis).

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

15 Die zur Unkrautbekämpfung notwendigen Dosierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe liegen zwischen 0,001 und 10 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

25 Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

- 110 -

5 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

10 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sachharum, Ananas, Asparagus, Allium.

15 Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

20 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren. Sie können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräser eingesetzt werden.

30 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

35 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

- 111 -

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylool, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwas-
5 serstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie
10 Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:
z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und
15 Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in
20 Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Disper-
giermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose,
25 natürliche und synthetische pulvri ge, körnige oder latexförmige Polymere ver-
wendet werden, wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie na-
türliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phos-
pholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid,
30 Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metall-
phthalocyaninfarbstoffe und Spuren nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

10 Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyano-phenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,
15 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate, Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, 20 Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithon, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, 25 Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox, Guazatine,
30 Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

5 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin,

10 Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozene (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen,

15 Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram

20 **Bakterizide:**
Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

25 Abamectin, AC 303 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alpha-methrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim,

30 Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clopythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin,

35 Cypermethrin, Cyromazin,

- 114 -

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron,
Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Diclidphos, Dicrotophos, Diethion,
Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,
Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Etho-
prophos, Etriphos,
Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb,
Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate,
Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluva-
linate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,
HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermec-
tin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,
Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos,
Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin,
Monocrotophos, Moxidectin,
Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram
Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalon, Phosmet,
Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Primiphos A, Profenofos,
Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos,
Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
Quinalphos,
RH 5992,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,
Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos,
Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenoxy, Thiodicarb, Thiofanox,
Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Tri-
azuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,
Vamidothion, XMC, Xyllylcarb, YI 5301 / 5302, Zetamethrin.

Herbizide:

beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcabonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxyphenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, 15 Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, 20 wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, 25 Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist 30 selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, 35 vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

- 116 -

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie 5 durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:
10

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., 15 Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxyys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..
20

25 Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

- 117 -

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

5 Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B: Argas spp., Ornithodoros spp., Otabius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

10 Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

15 Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen Boophilus microplus und Lucilia cuprina.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermieden werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

25 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tablletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate; durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen

- 118 -

Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Haltern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

5

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

10

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

15

Hylotrupes bajulus, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.

20

Hautflügler wie

Sirex juvencus, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termiten wie

25

Kalotermes flavicollis, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

Borstenschwänze

wie *Lepisma saccharina*.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

5 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, 10 Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

15 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungsbzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln. 20

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

25 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

30 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer

- 120 -

flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

5 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

10 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

20 Die organischen schwerflüchtigen ölichen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

25 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

- 122 -

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

5 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

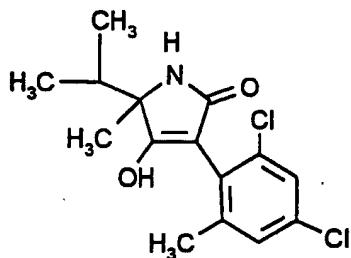
10 Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

15 Ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Delta-methrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Tri-flumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamid, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on,

20 sein.

Die Herstellung und die Verwendung der erfundungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

HerstellungsbeispieleBeispiel (I-1-a-1)

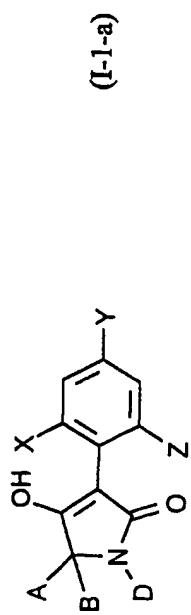
Zu 17,36 g (0,159 Mol) Kalium-tert.-butylat in 55 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei Rückflußtemperatur 25,1 g (0,072 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (II-1) in 160 ml wasserfreiem Toluol und röhrt 1,5 Stunden unter Rückfluß. Zur Aufarbeitung gibt man 230 ml Wasser zu, trennt die wäßrige Phase ab, extrahiert die Toluolphase mit 120 ml Wasser, vereinigt die wäßrigen Phasen, wäscht sie mit Toluol und säuert bei 10 bis 20°C mit etwa 25 ml konz. HCl an.

Das Produkt wird abgesaugt, gewaschen, getrocknet und durch Verrühren in Methyl-tert.-butyl(MTB)-ether/n-Hexan gewaschen.

Ausbeute: 16,7 g (73 % der Theorie), Fp.: 159°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a):

- 124 -

Tabelle 10

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	Fp. °C	Iso-mer
I-1-a-2	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	192		
I-1-a-3	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	H	176		
I-1-a-4	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	189		
I-1-a-5	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	>220		
I-1-a-6	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	216		
I-1-a-7	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220		
I-1-a-8	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	209		
I-1-a-9	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₅ -	H	>220		
I-1-a-10	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	>220		
I-1-a-11	Cl	CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	CH ₃	>220		

- 125 -

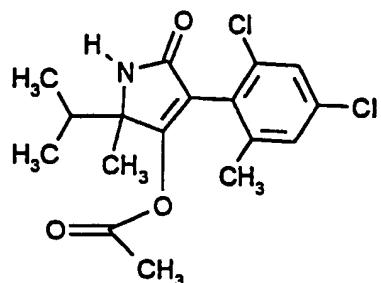
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	Fp. °C	Iso- mer
I-1-a-12	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220		β
I-1-a-13	Cl	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₄ -	>220		-
I-1-a-14	Cl	Cl	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	>220	-
I-1-a-15	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220		α
I-1-a-16	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	H	148		β
I-1-a-17	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220		β
I-1-a-18	Br	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	>220	-
I-1-a-19	Br	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	>200	-
I-1-a-20	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	H	219		β
I-1-a-21	Br	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	206	-
I-1-a-22	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -	H	>220		β
I-1-a-23	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	>220		-
I-1-a-24	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220		β
I-1-a-25	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	>220	-
I-1-a-26	Cl	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -CH(CH ₃)-CHCH ₃ -		201	

- 126 -

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	E _p . °C	Iso-mer
I-1-a-27	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220		
I-1-a-28	Br	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	>220	β
I-1-a-29	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	>220		
I-1-a-30	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	>220		
I-1-a-31	Cl	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	>220	
I-1-a-32	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	H	>220		
I-1-a-33	Cl	Br	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	186	
I-1-a-34	Cl	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	212		
I-1-a-35	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	>220		
I-1-a-36	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₅ -	H	217		
I-1-a-37	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220	β	
I-1-a-38	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220	β	
I-1-a-39	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	>220	β	
I-1-a-40	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	>220		

- 127 -

Beispiel (I-1-b-1)

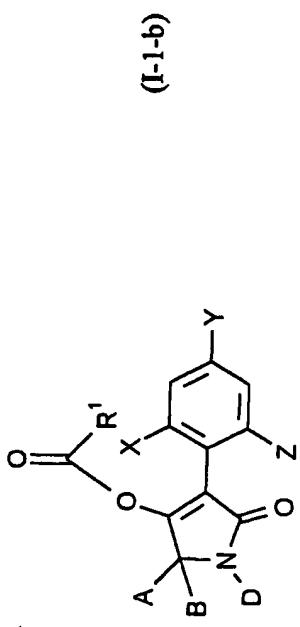


4,7 g (0,015 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) und 4,2 ml (30 mMol) Triethylamin in 70 ml absolutem Methylenchlorid werden bei 0 bis 10°C mit 5 2,14 ml (0,03 Mol) Acetylchlorid in 5 ml absolutem Methylenchlorid versetzt. Bei Raumtemperatur wird gerührt, bis die Reaktion nach dünnenschichtchromatographischer Kontrolle beendet ist. Zur Aufarbeitung wird 2 mal mit 50 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

10 Ausbeute: 2,30 g (43 % der Theorie), Fp.: 211°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-b-1):

- 128 -

Tabelle 11

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ¹	Fp. °C	Iso-mer
I-1-b-2	Cl	Cl	CH ₃	-	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	CH ₃ -	>220	β
I-1-b-3	Cl	Cl	CH ₃	-	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -	191	β
I-1-b-4	Cl	Cl	CH ₃	-	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	168	β
I-1-b-5	Cl	Cl	CH ₃	-	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	C ₆ H ₅ -	>220	β
I-1-b-6	Cl	Cl	CH ₃	-	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	218	β
I-1-b-7	Cl	Cl	CH ₃	-	(CH ₂) ₅ -	H	CH ₃ -	>220	-
I-1-b-8	Cl	Cl	CH ₃	-	(CH ₂) ₅ -	H	i-C ₃ H ₇ -	188	-
I-1-b-9	Cl	Cl	CH ₃	-	(CH ₂) ₅ -	H	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	>220	-
I-1-b-10	Cl	Cl	CH ₃	-	(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃ -	>220	β

- 129 -

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ¹	Fp. °C	Iso- mer
I-1-b-11	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		189	β
I-1-b-12	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	4-Cl-C ₆ H ₄ -		>220	β
I-1-b-13	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	H ₃ CO-CH ₂ -CHCH ₃ -		>220	β
I-1-b-14	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃ -		216	-
I-1-b-15	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		187	-
I-1-b-16	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	s-C ₄ H ₉ -		198	-
I-1-b-17	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	C ₂ H ₅ -		>220	-
I-1-b-18	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		>220	β
I-1-b-19	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	CH ₃ -		>220	β
I-1-b-20	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		190	β
I-1-b-21	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃ -		>220	-
I-1-b-22	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		215	-
I-1-b-23	Cl	CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃ -	209	-
I-1-b-24	Cl	CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇ -	105	-
I-1-b-25	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		183	β
I-1-b-26	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -		>220	β

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ¹	Fp. °C	Iso- mer
I-1-b-27	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -		219	β
I-1-b-28	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		>220	β
I-1-b-29	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	H ₃ C ₂ -O-CH ₂ -		>220	β
I-1-b-30	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -		>220	β
I-1-b-31	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		197	β
I-1-b-32	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	H ₃ C ₂ -O-CH ₂ -		193	α ^{a)}
I-1-b-33	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	C ₂ H ₅ O-CH ₂ -		171	α ^{a)}
I-1-b-34	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	Δ		156	β
I-1-b-35	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H			219	β
I-1-b-36	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	△ Cl		185	β
I-1-b-37	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₄ H ₉ -		160	β
						C ₄ H ₉ -CH-CH ₂ - C ₂ H ₅		141	β

- 131 -

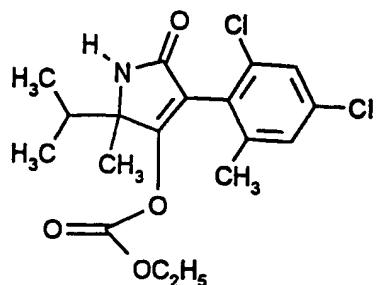
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ¹	Fp. °C	Iso- mer
I-1-b-38	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	Cyclohexyl		>220	B
I-1-b-39	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	C(CH ₃) ₂ =CH-		219	B
I-1-b-40	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	3-(6-Cl-Pyridyl)-		167	B
I-1-b-41	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	2-Thienyl-		213	B
I-1-b-42	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	2-Furanyl-		>220	B
I-1-b-43	Cl	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₄ -	t-C ₄ H ₉ -		147	-
I-1-b-44	Br	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉ -	164	-
I-1-b-45	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃ -		>220	B
I-1-b-46	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		210	B
I-1-b-47	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -		158	B
I-1-b-48	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	4-Cl-C ₆ H ₄ -		213	B
I-1-b-49	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		216	-
I-1-b-50	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₄ H ₉ -		>220	-
I-1-b-51	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -		217	-
I-1-b-52	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	C(CH ₃) ₂ =CH-		205	-

- 132 -

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ¹	Fp. °C	Iso- mer
I-1-b-53	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -		192	β
I-1-b-54	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -		173	β
I-1-b-55	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇ -	161	-
I-1-b-56	Cl	CH ₃	Cl	H	H	i-C ₄ H ₉ -		104	
						C ₃ H ₇			
I-1-b-57	Cl	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -	t-C ₄ H ₉		01	
I-1-b-58	Br	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -	192	-
I-1-b-59	Br	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	t-C ₄ H ₉ -	>220	-
I-1-b-60	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -	>220	β
I-1-b-61	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	t-C ₄ H ₉ -	>220	β
I-1-b-62	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	(CH ₃) ₂ C=CH-	>220	β
I-1-b-63	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -	211	β
I-1-b-64	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -	189	-
I-1-b-65	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	(CH ₃) ₂ C=CH-	211	-

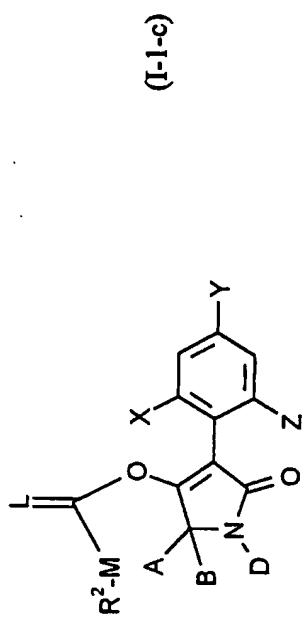
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ¹	Fp. °C	Iso- mer
I-1-b-66	Br	CH ₃	Br		-(CH ₂)O-(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -	>220	-
I-1-b-67	Br	CH ₃	Br		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	t-C ₄ H ₉ -	205	-
I-1-b-68	Br	CH ₃	Br		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -	192	B
I-1-b-69	Br	CH ₃	Br		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	t-C ₄ H ₉ -	>220	B
I-1-b-70	Br	CH ₃	Br		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -	217	B
I-1-b-71	Br	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉ -	>220	-
I-1-b-72	Br	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅ -O-CH ₂ -	158	-
I-1-b-73	Br	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	i-C ₃ H ₇ -	>220	-

a) Die α -Isomeren wurden durch chromatographische Trennung eines α,β -Isomergemisches an Kieselgel mit Methylengchlorld/ Essigester 2:1 als Laufmittel erhalten.

Beispiel (I-1-c-1)

Zu 4,7 g (0,015 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) und 2,1 ml Triethylamin in 70 ml absolutem THF tropft man bei 0 bis 10°C 1,8 ml (18 mMol)
 5 Chlorameisensäureethylester in 5 ml absolutem Methylenechlorid und röhrt bei Raumtemperatur, bis die Reaktion nach dünnenschichtchromatographischer Kontrolle beendet ist. Zur Aufarbeitung wird 2 mal mit 50 ml 0,5 N Natronlauge gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft.
 Ausbeute: 4,0 g (69 % der Theorie), Fp.: >220°C.

10 Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-c):

Tabelle 12

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	L	M	R ²	Fp. °C	Iso- mer
I-1-c-2	Cl	Cl	CH ₃	- (CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	196	β	
I-1-c-3	Cl	Cl	CH ₃	- (CH ₂) ₅ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	182	-	
I-1-c-4	Cl	Cl	CH ₃	- (CH ₂) ₂ -CHCH ₃ - (CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	196	β	
I-1-c-5	Cl	Cl	CH ₃	- (CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	>220	-	
I-1-c-6	Cl	CH ₃	Cl	- (CH ₂) ₂ -CHCH ₃ - (CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	201	β	
I-1-c-7	Cl	CH ₃	Cl	- (CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	206	β	
I-1-c-8	Cl	CH ₃	Cl	- (CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	197	-	
I-1-c-9	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	0	C ₂ H ₅ -	174	-	

- 136 -

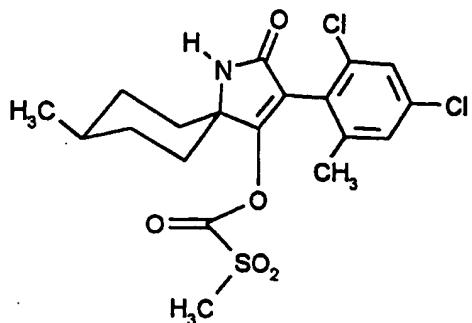
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	L	M	R ²	Fp. °C	Iso- mer
I-1-c-10	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	>220	B	
I-1-c-11	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	176	B	
I-1-c-12	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₂ H ₅ -	198	$\alpha^a)$	
I-1-c-13	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	0	i-C ₄ H ₉ -	201	B	
I-1-c-14	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₆ H ₅ -	>220	B	
I-1-c-15	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	0	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	>220	B	
I-1-c-16	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	0	s-C ₄ H ₉ -	206	B	
I-1-c-17	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	S	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	232	B	
I-1-c-18	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	S	s-C ₄ H ₉ -	205	B	
I-1-c-19	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	S	i-C ₃ H ₇ -	218-	B	
I-1-c-20	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	S	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	179-	B	
I-1-c-21	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	0	S	t-C ₄ H ₉ -	181		
I-1-c-22	Cl	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₄ -	0	S	t-C ₄ H ₉ -	245-	B	
I-1-c-23	Cl	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₄ -	0	S	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	247	OI	

- 137 -

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	L	M	R ²	Fp. °C	Iso- mer
I-1-c-24	Cl	Cl	CH ₃	H	-(CH ₂) ₄ -		0	S	s-C ₄ H ₉ -	Öl	
I-1-c-25	Cl	Cl	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	0	S	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	Öl	
I-1-c-26	Cl	Cl	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	0	S	s-C ₄ H ₉ -	84- 86	
I-1-c-27	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	H	0	O	C ₂ H ₅ -	>220	ß
I-1-c-28	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	H	0	O	C ₂ H ₅ -	>220	-
I-1-c-29	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	H	0	O	i-C ₄ H ₉ -	>220	-
I-1-c-30	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	O	i-C ₄ H ₉ -	132	-
I-1-c-31	Cl	CH ₃	Cl	H	H	i-C ₃ H ₇	O	S	t-C ₄ H ₉ -	141	-
I-1-c-32	Cl	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -	O	S	t-C ₄ H ₉ -	160	-	
I-1-c-33	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂)O-(CH ₂) ₂ -	H	H	0	O	C ₂ H ₅ -	>220	-
I-1-c-34	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	H	0	O	t-C ₄ H ₉ -	>220	-
I-1-c-35	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	H	0	O	C ₂ H ₅ -	192	-
I-1-c-36	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂)O-(CH ₂) ₂ -	H	H	0	O	C ₂ H ₅ -	205	-

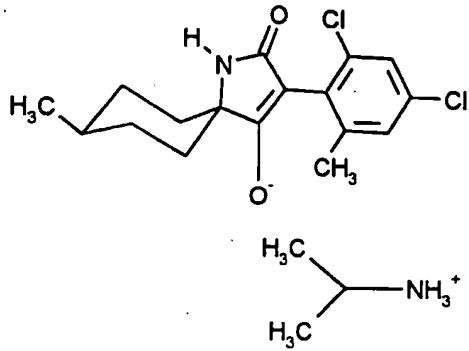
a) Die Verbindung wurde aus einem α,β -Isomerengemisch durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylchlorid/Essigester 2:1 als Laufmittel erhalten.

- 138 -

Beispiel (I-1-d-1)

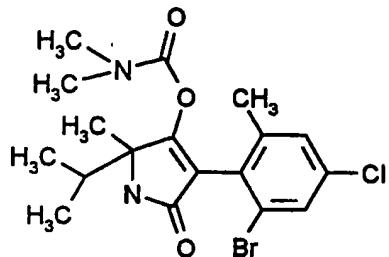
Zu 4,08 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-4 und 1,7 ml (0,012 Mol) Triethylamin in 70 ml abs. Methylenchlorid tropft man bei 0°C bis 10°C 0,93 ml (0,012 Mol) Methansulfonsäurechlorid in 5 ml abs. Methylenchlorid und röhrt bei Raumtemperatur bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle). Man wäscht 2 x mit 50 ml 0,5 N NaOH, trocknet, engt ein und kristallisiert den Rückstand aus Methyl-tert.-butylether (MTB-Ether)/n-Hexan um.

Ausbeute: 2,80 g (52 % der Theorie), Fp.: 211°C.

10 Beispiel (I-1-f-1)

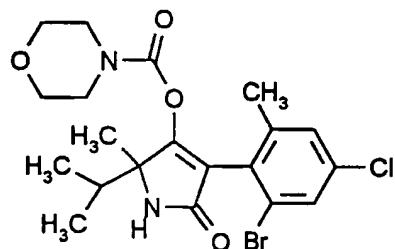
Zu 2,04 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-4 in 40 ml MTB-Ether gibt man 0,85 ml (0,01 Mol) wasserfreies Isopropylamin und röhrt 10 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend wird im Vakuum zur Trockne eingeengt.

15 Ausbeute: 2,20 g (91 % der Theorie), Fp.: >220°C.

Beispiel (I-1-g-1)

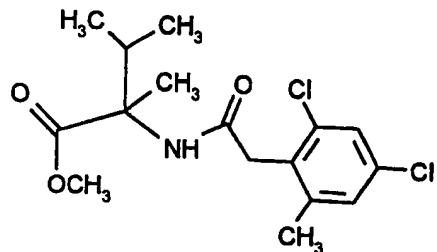
2,2 g (6,1 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-19 und 1,3 ml (9,2 mmol) Triethylamin werden in 50 ml wasserfreiem Essigester gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Dazu werden 0,85 ml (9,2 mmol) N,N-Dimethylcarbamidsäurechlorid in 5 ml wasserfreiem Essigester gegeben und unter dünnenschichtchromatografischer Kontrolle rückflussiert. Die Lösung wird eingeengt, der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen, zweimal mit 40 ml 0,5 N NaOH gewaschen, getrocknet und eingeengt. Nach Kristallisation aus Methyl-tert.-butylether/n-Hexan erhält man 10 0,4 g (Δ 15 % der Theorie) der Verbindung I-1-g-1 von Fp. 140 bis 143°C.

In Analogie zu Beispiel I-1-g-1 erhält man Beispiel I-1-g-2 vom Fp. 163 bis 166°C



- 140 -

Beispiel (II-1)



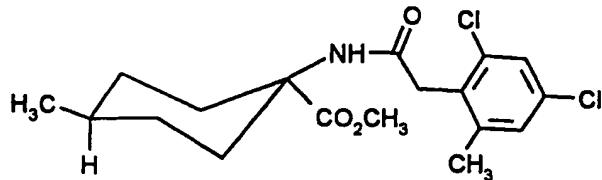
5 Zu 48,4 g (0,493 Mol) konz. Schwefelsäure tropft man bei 30 bis 40°C vorsichtig 30,8 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXI-1) und röhrt 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man 67 ml absolutes Methanol so zu, daß sich eine Innentemperatur von etwa 40°C einstellt und röhrt noch 6 Stunden bei 40 bis 70°C.

10 Zur Aufarbeitung gießt man auf 0,48 kg Eis, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 25,1 g (73 % der Theorie), Fp.: 114°C.

- 141 -

Beispiel (II-2)



26,3 g (0,12 Mol) 2,4-Dichlor-6-methyl-phenylessigsäure gemäß Beispiel (XXV-2) und 17,7 ml (0,24 Mol) Thionylchlorid werden bei 80°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Überschüssiges Thionylchlorid wird bei 50°C im Vakuum entfernt. Dann gibt man 50 ml absolutes Toluol zu und dampft erneut ein. Der Rückstand wird in 100 ml absolutem THF aufgenommen (Lösung 1).

Zu 25,03 g 4-Methylcyclohexylamin-1-carbonsäuremethylester und 37 ml (0,264 Mol) Triethylamin in 250 ml absolutem THF tropft man bei 0 bis 10°C Lösung 1 und röhrt anschließend 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann wird abgesaugt, mit absolutem THF gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird in Methylenechlorid aufgenommen, mit 0,5 N HCl gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

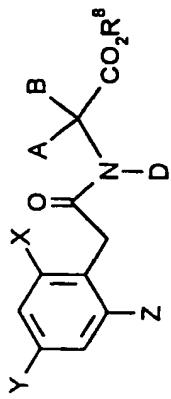
Ausbeute: 34,6 g (77 % der Theorie), Fp.: 145°C.

Analog zu den Beispielen (II-1) und (II-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung werden die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt.

- 142 -

Tabelle 13

(II)



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ⁸	Iso-mer	Fp. °C
II-3	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	CH ₃	β	141	
II-4	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	H	CH ₃	-	139	
II-5	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	-	129	
II-6	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	141	
II-7	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	93	
II-8	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	112	
II-9	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₅ -	H	CH ₃	-	121	
II-10	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	-	146	
II-11	Cl	CH ₃	Cl	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	-	128	
II-12	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	158	

- 143 -

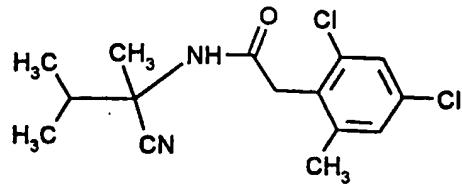
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ⁸	Iso-mer	Fp. °C
II-13	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-	175
II-14	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	α	141	
II-15	Br	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-	137
II-16	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	203	
II-17	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	149	
II-18	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	-	172	
II-19	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	159	
II-20	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	138	
II-21	Br	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-	158
II-22	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	-	152	
II-23	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	163	
II-24	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ -	H	CH ₃	β	139	
II-25	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	β	133	
II-26	Br	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-	164
II-27	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	-	184	

- 144 -

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	B	A	D	R ⁸	Iso-mer	Fp. °C
II-28	Br	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	CH ₃	-	102
II-29	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	B	141	
II-30	Br	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-	127
II-31	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	-	174	
II-32	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	-	169	
II-33	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	-	158	
II-34	Cl	Br	CH ₃	(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	B	158	
II-35	Cl	Cl	CH ₃	H	-	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	-	Öl
II-36	Cl	Cl	CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	-	Öl
II-37	Cl	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅	-	Öl	
II-38	Cl	CH ₃	Cl	H	-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -	C ₂ H ₅	-	Öl	
II-39	Cl	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	-	173
II-40	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	H	CH ₃	-	146	
II-41	Cl	Br	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	-	143
II-42	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₅ -	H	CH ₃	-	146	

- 145 -

Beispiel (XXXI-1)



Ausgehend von 26,3 g 2,4-Dichlor-6-methyl-phenylessigsäure wird wie in Beispiel (II-2) Lösung 1 hergestellt.

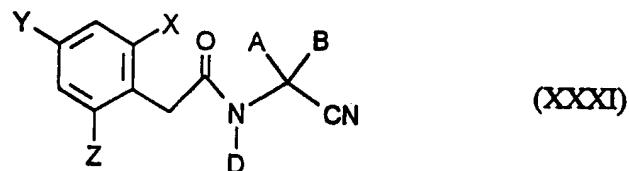
5 Zu 13,46 g 2-Amino-2,3-dimethylbutyronitril und 18,5 ml (0,132 Mol) Triethylamin in 150 ml absolutem THF tropft man bei 0 bis 10°C Lösung 1 und führt noch 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann wird abgesaugt, mit absolutem THF gewaschen und eingedampft. Man nimmt den Rückstand in Methylenechlorid auf, wäscht mit 0,5 N HCl, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

10

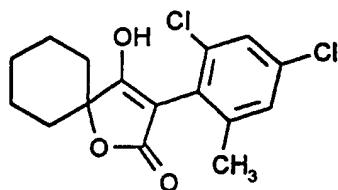
Ausbeute: 30,8 g (81 % der Theorie), Fp.: 112°C.

Analog zu Beispiel (XXXI-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die folgenden Verbindungen der Formel (XXXI) hergestellt.

- 146 -

Tabelle 14

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	D	Fp. °C
XXXI-2	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H		117
XXXI-3	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H		119
XXXI-4	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	71
XXXI-5	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H		>220
XXXI-6	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H		196
XXXI-7	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H		172
XXXI-8	Br	Cl	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	128
XXXI-9	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H		139
XXXI-10	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H		171
XXXI-11	Cl	Br	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	164

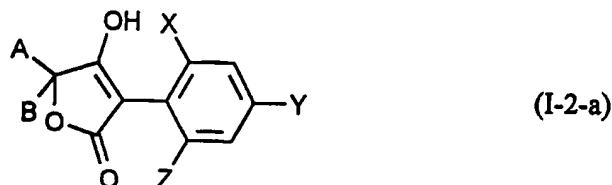
Beispiel (I-2-a-1)

8,42 g (75 mMol) Kalium-tert.-butylat werden in 50 ml DMF vorgelegt, bei 0 bis 10°C eine Lösung von 18,6 g (50 mMol) 2,4-Dichlor-6-methyl-phenylessigsäure-
5 (1-ethyloxycarbonyl-cyclohexyl)-ester gemäß Beispiel (III-1) in 50 ml DMF zuge-
tropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung tropft man das Reaktionsgemisch in 500 ml eiskalte 1 N HCl,
saugt das ausgefallene Produkt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum-
trockenschränk. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt noch mit n-
10 Hexan/Aceton ausgekocht.

Ausbeute: 6,71 g (41 % der Theorie) 3-(2,4-Dichlor-6-methyl-phenyl)-5-spiro-
cyclohexyltetrosic acid, Fp.: >240°C.

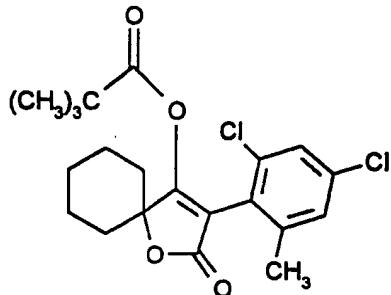
Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die fol-
genden Verbindungen der Formel (I-2-a):

Tabelle 15

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	Fp. °C
I-2-a-2	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₂ -(CH ₂) ₂ -	>240	
I-2-a-3	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Öl ¹⁾	
I-2-a-4	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	>230	
I-2-a-5	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₅ -	>260	
I-2-a-6	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₂ -(CH ₂) ₂ -	>230	
I-2-a-7	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₄ -	>260	
I-2-a-8	Br	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₅ -	284-285	
I-2-a-9	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	282	
I-2-a-10	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	218-219	
I-2-a-11	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	230	
I-2-a-12	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	280	
I-2-a-13	Br	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	245	
I-2-a-14	Br	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₅ -	248	
I-2-a-15	Br	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	218-219	
I-2-a-16	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	253-255	
I-2-a-17	Cl	Br	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	228	
I-2-a-18	Cl	CH ₃	Cl		265	
I-2-a-19	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	200-204	
I-2-a-20	Cl	Cl	CH ₃			
I-2-a-21	Br	Cl	CH ₃			

¹⁾ ¹H-NMR, d₆-DMSO: δ = 1.4-2.1 (m, 8H); 2.15/2.20 (2s, 3H); 3.2/3.55 (2m, 1H); 3.24/3.27 (2s, 3H); 7.25-7.50 (m, 2H).

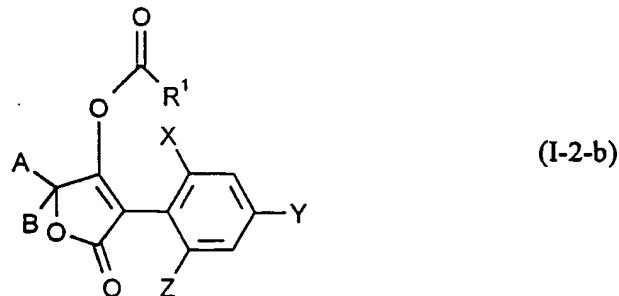
- 149 -

Beispiel (I-2-b-1)

5 3,27 g (10 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel I-2-a-1 werden in 40 ml Dichlormethan vorgelegt, 1,52 g (15 mMol) Triethylamin zugesetzt, unter Eiskühlung eine Lösung von 1,57 g (13 mMol) Pivaloylchlorid in 40 ml Dichlormethan zugetropft und 1 bis 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wäscht man nacheinander mit 10 %iger Citronensäure, 1N NaOH und NaCl-Lösung, trocknet die organische Phase über MgSO₄ und dampft ein. Das Rohprodukt wird zur weiteren Aufreinigung noch mit wenig Petrolether verrührt.

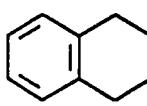
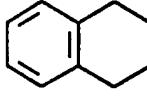
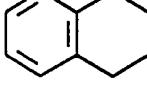
10 Ausbeute: 3,6 g (88 % der Theorie) 4-Pivaloyl-oxy-3-(2,4-dichlor-6-methyl-phenyl)-5-spiro-cyclohexyl-tetronäure, Fp.: 137°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-b):

Tabelle 16

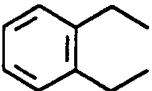
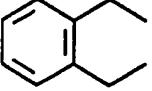
Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	R ¹	Fp. °C
I-2-b-2	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	154	
I-2-b-3	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	147	
I-2-b-4	Cl	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₄ -	t-C ₄ H ₉ -	112
I-2-b-5	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	123-128
I-2-b-6	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	125-127	
I-2-b-7	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₄ -	t-C ₄ H ₉ -	116-118
I-2-b-8	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	133
I-2-b-9	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	140
I-2-b-10	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	149	
I-2-b-11	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	124	
I-2-b-12	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	114	
I-2-b-13	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	133-135	
I-2-b-14	Br	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-b-15	Br	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	113-115
I-2-b-16	Br	CH ₃	Br		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	175
I-2-b-17	Br	CH ₃	Br		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	160-162
I-2-b-18	Cl	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	C ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₂ -	124-125

Tabelle 16 - Fortsetzung

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	R ¹	Fp. °C
I-2-b-19	Cl	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₄ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	100-102
I-2-b-20	Cl	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₄ -	i-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-b-21	Cl	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₄ -	i-C ₃ H ₇ -	Öl
I-2-b-22	Cl	Cl	CH ₃			t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	118-120
I-2-b-23	Cl	Cl	CH ₃			t-C ₄ H ₉ -	174-175
I-2-b-24	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂)-	t-C ₄ H ₉ -	96-97
I-2-b-25	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	153-155
I-2-b-26	Br	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-b-27	Br	Cl	CH ₃			t-C ₄ H ₉ -	165-166
I-2-b-28	Cl	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	97-99
I-2-b-29	Cl	Br	CH ₃		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-b-30	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₄ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	125
I-2-b-31	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₄ -	i-C ₄ H ₉ -	95
I-2-b-32	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₄ -	i-C ₃ H ₇ -	80

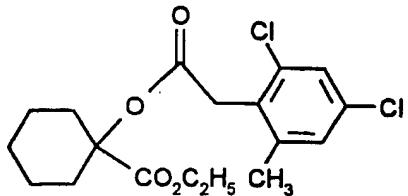
- 152 -

Tabelle 16 - Fortsetzung

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	R ¹	Fp. °C
I-2-b-33	Cl	CH ₃	Cl			t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	65-70
I-2-b-34	Cl	CH ₃	Cl			t-C ₄ H ₉ -	123
I-2-b-35	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₄ H ₉ -	145
I-2-b-36	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂ -	Öl
I-2-b-37	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	Öl
I-2-b-38	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₄ H ₉ -	Öl
I-2-b-39	Br	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -	158-159

- 153 -

Beispiel (III-1)

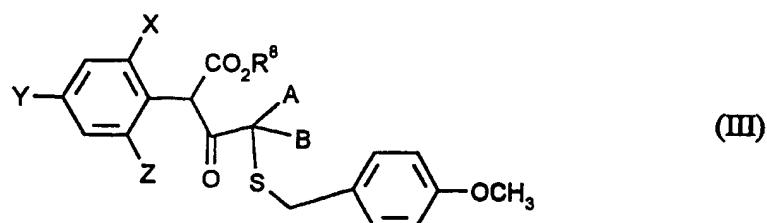


10,95 g (50 mMol) 2,4-Dichlor-6-methyl-phenylessigsäure werden in 50 ml Toluol vorgelegt, 11,9 g (100 mMol) Thionylchlorid zugegeben, bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung bei 80°C gerührt und eingedampft. Das rohe Säurechlorid wird zusammen mit 8,6 g (50 mMol) 1-Hydroxy-cyclohexancarbonsäure-ethylester über Nacht in 50 ml Toluol gekocht, anschließend wird eingedampft.

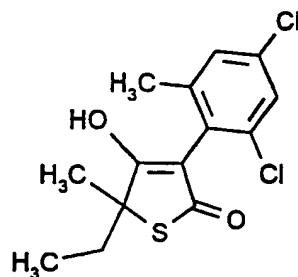
Ausbeute: 18,6 g (quant.) 2,4-Dichlor-6-methyl-phenylessigsäure(1-ethoxycarbonylcyclohexyl)-ester als farbloses Öl.

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.2$ (t, 3H); 1.3-2.0 (m, 9H); 2.3 (s, 3H); 3.8 (s, 2H); 4.15 (q, 2H); 7.3 (m, 2H).

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Vorschriften zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (III):

Tabelle 17

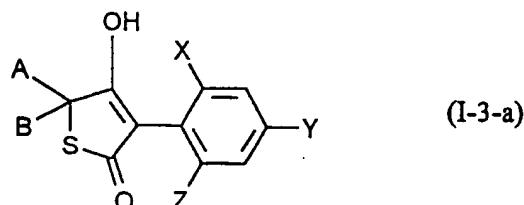
Bsp.-Nr.	A	B	X	Y	Z	R ⁸	Fp. °C
III-2	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-3	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-4	-(CH ₂) ₄ -	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-5	-(CH ₂) ₅ -	Cl	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	Öl	
III-6	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Cl	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	Öl	
III-7	-(CH ₂) ₄ -	Cl	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	Öl	
III-8	-(CH ₂) ₅ -	Br	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	Öl	
III-9	-(CH ₂) ₅ -	Br	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-10	-(CH ₂) ₅ -	Br	CH ₃	Br	C ₂ H ₅	Öl	
III-11	-(CH ₂) ₅ -	Br	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-12	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	Br	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-13	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-14	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	Cl	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	Öl	
III-15	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	Br	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-16	-(CH ₂) ₅ -	Cl	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-17	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	Cl	Br	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-18		Cl	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	Öl	
III-19		Cl	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	
III-20		Br	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	Öl	

Beispiel (I-3-a-1)

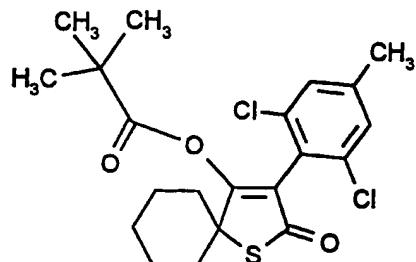
10,8 g (23 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (IV-1) werden in 25 ml Trifluoressigsäure und 50 ml Toluol 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit 120 ml Wasser und 40 ml MTB-Ether versetzt und es wird so lange NaOH zugegeben, bis pH 14 erreicht ist. Es wird 2 mal mit MTB-Ether extrahiert. Dann wird die wäßrige Phase angesäuert und 3 mal mit MTB-Ether extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet, eingeengt, der Rückstand mit Cyclohexan verrührt und abgesaugt.

10 Ausbeute: 0,60 g (8 % der Theorie), Fp.: 222°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) erhalten:

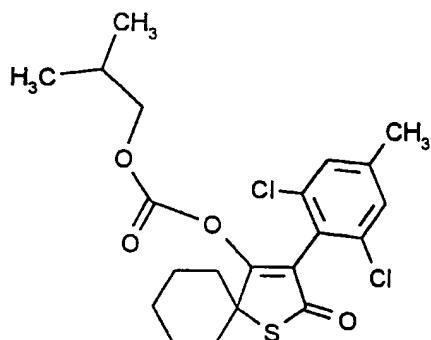
Tabelle 18

15	Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	Fp. °C
	I-3-a-2	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₅ -		>250
	I-3-a-3	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -		>230

Beispiel (I-3-b-1)

1 g (2,9 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-2) werden in 12 ml abs. Methylenchlorid vorgelegt und mit 0,6 ml (1,5 eq) Triethylamin versetzt. Eine Lösung von 0,47 ml (0,45 g, 3,77 mMol) Pivaloylchlorid in 3 ml abs. Methylenchlorid werden unter Eiskühlung zugetropft. Der Ansatz wird 1 bis 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Wegen unvollständigem Umsatz werden 0,3 ml Triethylamin und 0,24 ml Säurechlorid nachdosiert. Anschließend wird 2 mal mit 10 %iger Citronensäure gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit 1 N NaOH gewaschen und die wäßrigen Phasen mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird in Petrolether verrührt, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 0,70 g (56 % der Theorie), Fp.: 100-108°C.

15 **Beispiel (I-3-c-1)**

1 g (2,9 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-2) werden in 12 ml abs. Methylenchlorid vorgelegt und mit 0,6 ml (1,5 eq) Triethylamin versetzt. Eine Lösung von 0,49 ml (0,51 g, 3,77 mMol) Chlorameisensäureisobutylester in 3 ml

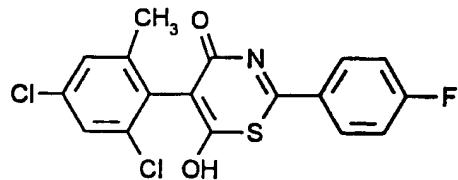
- 157 -

abs. Methylenchlorid wird unter Eiskühlung zugetropft. Der Ansatz wird 1 bis 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie bei Beispiel (I-3-b-1).

Ausbeute: 0,60 g (47 % der Theorie), Fp.: 174-176°C.

Beispiel (I-6-a-1)

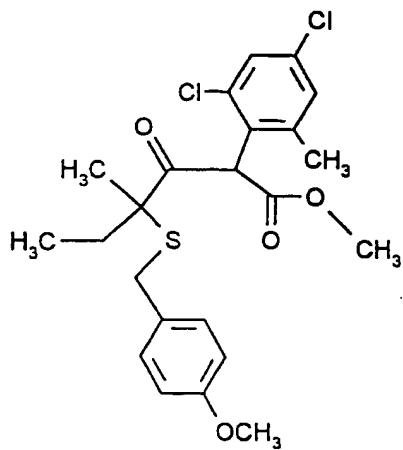
5

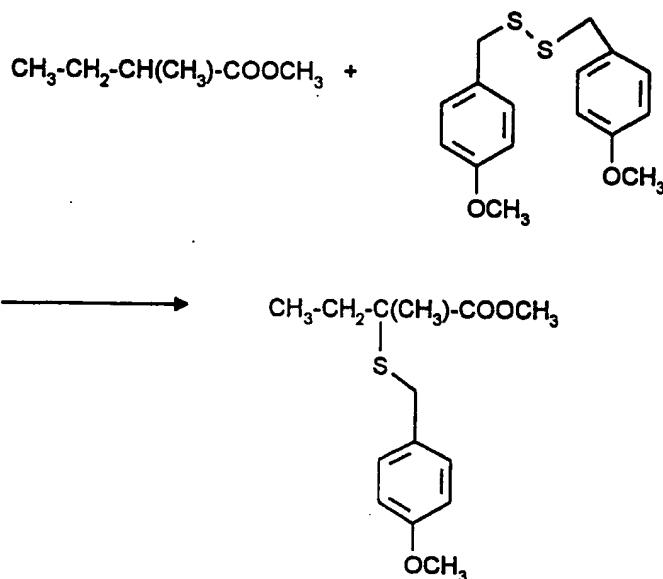


2,6 g (10 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel V-1 werden in 80 ml wasserfreiem Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 1,6 g (10 mmol) 4-Fluor-thiobenzamid röhrt man 6 h bei 50°C. Beim Abkühlen fällt ein Niederschlag aus. Nach Absaugen, zweimaligem Waschen mit Cyclohexan und säulenchromatografischer Trennung an Kieselgel mit Toluol/Ethanol 20:1 erhält man 1,7 g (44 % der Theorie) der oben gezeigten Verbindung vom Fp. 276 bis 278°C.

10

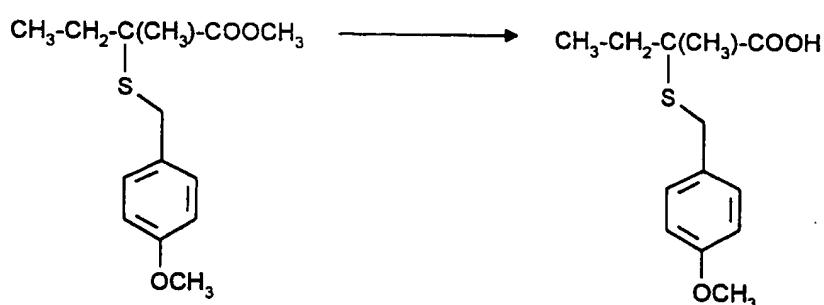
Beispiel (IV-1)



A:

Zu 17,65 g (173,2 mMol) Diisopropylamin in 130 ml abs. THF tropft man bei -78°C (100 ml (160 mMol) n-Butyllithium (1,6 N in n-Hexan) und röhrt 5 20 Minuten. Dann tropft man 15,5 g (133,2 mMol) Methyl-2-methylbutyrat in 30 ml abs. THF zu und röhrt 60 Minuten. Anschließend tropft man 40,63 g (133,2 mMol) Bis-(4-methoxybenzyl)-disulfid, gelöst in 120 ml THF, zu, lässt die Mischung auf Raumtemperatur kommen und röhrt 1 Stunde. Man versetzt mit 300 ml MTB-Ether, wäscht mit 150 ml Wasser, trocknet und engt ein.

10 Ausbeute: 35,1 g.

B:

1,5 g (5,6 mMol) der oben gemäß A hergestellten Verbindung werden mit 2,0 g KOH in 20 ml Methanol 48 Stunden bei 40°C gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes (Laufmittel Cyclohexan/Essigester 1/1) erhält man 0,6 g (42 % der Theorie) der Säure.

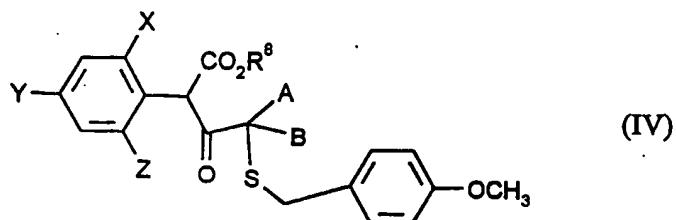
5 C:

25 g (98 mMol) der oben gemäß B hergestellten Carbonsäure in 107 ml Toluol werden mit einem Tropfen Dimethylformamid (DMF) und 17,5 g (147 mMol) Thionylchlorid versetzt und bei 100°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Anschließend wird zur Trockne eingedampft und das Säurechlorid in 40 ml abs.
10 THF gelöst (Säurechloridlösung).

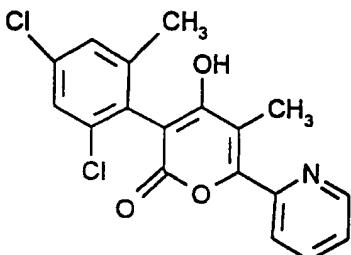
13,0 g (129 mMol) Diisopropylamin in 100 ml THF werden tropfenweise bei 0°C mit 71,6 ml (118 mMol) Butyllithium (1.6 M in n-Hexan) versetzt. Nach 15 Minuten tropft man bei 0°C 25,05 g (108 mMol) 2,4-Dichlor-6-methylphenylessigsäuremethylester in 40 ml THF zu und röhrt 30 Minuten. Anschließend tropft
15 man bei 0°C die oben hergestellte Säurechloridlösung zu und röhrt eine Stunde bei Raumtemperatur. Man versetzt mit 350 ml MTB-Ether, wäscht 2 mal mit 10 %iger Ammoniumchloridlösung, trocknet die organische Phase und engt ein. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts (Laufmittel Cyclohexan/Essigester 20/1 bis 10/1) erhält man 11,3 g (25 % der Theorie) der Verbindung der
20 Formel (IV-1).

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (IV):

- 160 -

Tabelle 19

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	B	R'	Fp. °C
IV-2	Cl	Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	Öl	
IV-3	Cl	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₅ -	CH ₃		130-135

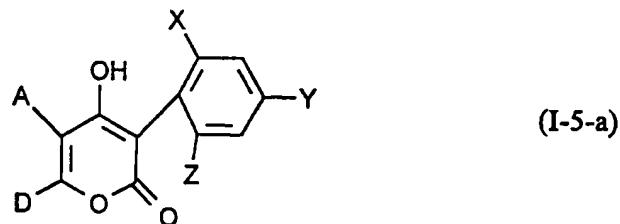
Beispiel (I-5-a-1)

10 2,6 g (10 mMol) 2,4-Dichlor-6-methyl-phenylchlorocarbonylketen legt man in 20 ml abs. Toluol vor, gibt bei 20°C 1,3 g (10 mMol) Ethyl-2-pyridylketen zu und erhitzt 8 Stunden unter Rückfluß. Der Niederschlag wird in der Kälte abgetrennt und an 200 g Kieselgel (35 bis 70 µm) chromatographiert. (Laufmittel Toluol/Ethanol 10:1)

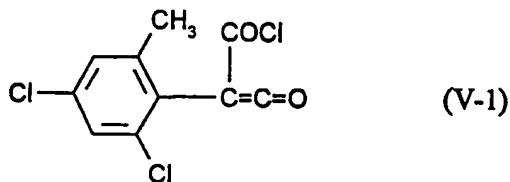
15 Man erhält 1,0 g (28 %) Feststoff vom Fp.: 96-100°C.
R_F = 0,14 (Toluol/Ethanol = 10/1).

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (I-5-a):

- 161 -

Tabelle 20

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	A	D	Fp. °C
I-5-a-2	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄ -	194-197
I-5-a-3	Cl	Cl	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉ -	243-245
I-5-a-4	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄ -	235-238
I-5-a-5	Cl	CH ₃	Cl		-(CH ₂) ₄ -	253-256
I-5-a-6	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	t-C ₄ H ₉ -	245-246
I-5-a-7	Cl	CH ₃	Cl	CH ₃	Cyclopentyl	260-261
I-5-a-8	Cl	Cl	CH ₃		-(CH ₂) ₄ -	295-296

Beispiel (V-1)

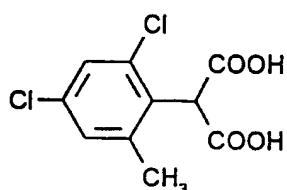
5 26 g (0,1 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXXV-1) in 115 ml Toluol werden bei Raumtemperatur mit 85 ml Thionylchlorid versetzt. Anschließend wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man läßt abkühlen und engt zur Trockne ein.

Ausbeute: 26,2 g (99 % der Theorie).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.35, 2.37 (2s, 3H, Ar-CH₃),
7.05-7.45 (m, 2H Ar-H).

Beispiel (V-2)

10 Analog erhält man ausgehend von der Verbindung gemäß Beispiel (XXXV-2) 2-(2,6-Dichlor-4-methylphenyl)chlorocarbonylketen als Öl.

Beispiel (XXXV-1)

15 10 g (0,034 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (VI-1) in 20 ml Methanol werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 6,4 g (0,114 Mol) KOH in 8,6 ml Wasser versetzt. Anschließend wird 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4,7 g (53 % der Theorie) eines Feststoffs vom Fp.: 176-179°C.

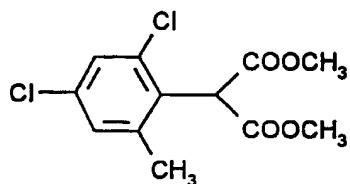
- 163 -

Beispiel (XXXV-2)

Analog erhält man ausgehend von der Verbindung gemäß Beispiel (VI-2) 2-(2,6-Dichlor-4-methylphenyl)malonsäure vom Fp.: 199-207°C.

Beispiel (VI-1)

5



Zu 820 ml Dimethylcarbonat gibt man bei Raumtemperatur 21,7 g (0,7 Mol) 80 %iges Natriumhydrid. Anschließend tropft man bei 80 bis 90°C 125 g (0,54 Mol) 2,4-Dichlor-6-methylphenylessigsäuremethylester zu und röhrt über Nacht bei dieser Temperatur. Man versetzt mit wenig Methanol, gibt auf Eiswasser und säuert mit 20 %iger HCl an. Die Phasen werden getrocknet, mehrfach mit Methylenechlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingedampft.

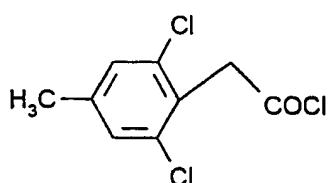
Ausbeute: 132,1 g (84 % der Theorie), Fp.: 96-99°C.

Beispiel (VI-2)

15 Analog erhält man 2-(2,6-Dichlor-4-methylphenyl)-malonsäuredimethylester als Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta =$ 2.31 (s, 3H, $4-\text{CH}_3\text{-Ar}$), 2.77 (s, 6H, OCH_3), 5.43 (s, 1H, CH), 7.18 (s, 1H, Ar-H).

Beispiel (XXII-1)



- 164 -

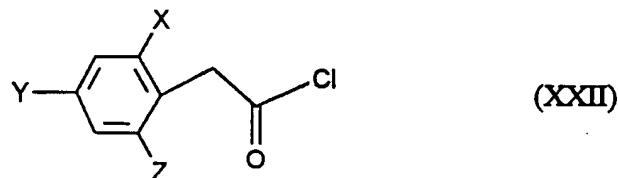
Zu 38,9 g (0,177 Mol) 2,6-Dichlor-4-methylphenylessigsäure werden 63 g (0,531 Mol) Thionylchlorid bei Raumtemperatur zugetropft und anschließend auf 70°C erwärmt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.

5 Man erhält 37,8 g (92 % der Theorie) des Phenylessigsäurechlorids (XXII-1) vom Kp_{0.06-0.03 mbar} 109-115°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (XXII) hergestellt:

Tabelle 21

10



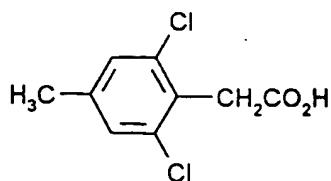
15

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	Kp °C	mbar
XXII-2	Cl	Cl	CH ₃	108-116	0.07
XXII-3	Br	CH ₃	Cl	124	0.35
XXII-4	Br	Br	CH ₃	136	0.39
XXII-5	Cl	Br	CH ₃	109	0.21

Alle anderen Säurechloride, die für die Synthese der Verbindungen (II), (III) und (XXXI) eingesetzt wurden, wurden als Rohprodukte eingesetzt und nicht näher charakterisiert.

Beispiel (XXV-1)

20



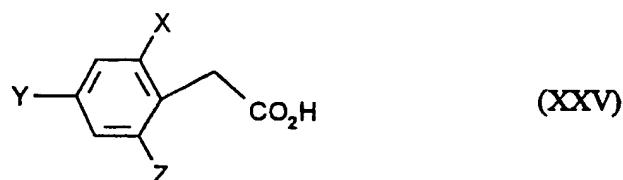
- 165 -

Zu einer Mischung aus 88,51 g (1,58 Mol) KOH in 115 ml Wasser und 230 ml Methanol tropft man bei Raumtemperatur 228,6 g (0,98 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXVI-1) (94 %ig) und erhitzt 5 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit 300 ml Wasser verdünnt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 183 g (90 % der Theorie), Fp.: 201-203°C.

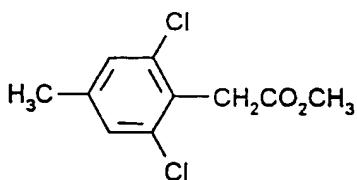
Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (XXV) erhalten:

10 **Tabelle 22**



Bsp-Nr.	X	Y	Z	Fp. °C
XXV-2	Cl	Cl	CH ₃	191-193
XXV-3	Br	Cl	CH ₃	187-189
XXV-4	Br	Br	CH ₃	196-198
XXV-5	Br	CH ₃	Br	206-208
XXV-6	Br	CH ₃	Cl	208-210
XXV-7	Cl	Br	CH ₃	188-190

15 **Beispiel (XXVI-1)**

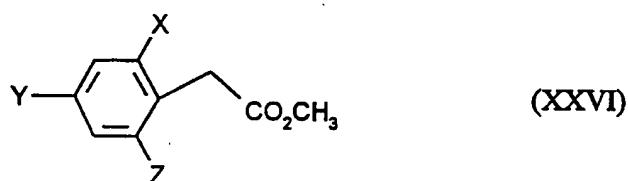


Zur Lösung von 283,5 g (0,97 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXVII-1) in 410 ml Methanol tropft man bei Raumtemperatur 740 ml einer 30 %igen methanolischen Lösung von Natriummethylat, erhitzt 5 Stunden unter Rückfluß, kühlt auf Raumtemperatur ab und tropft 110 ml konz. Schwefelsäure zu. Man kocht eine Stunde unter Rückfluß, destilliert das Methanol ab und nimmt den festen Rückstand in Wasser auf. Man trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase 2 mal mit 1,5 l Methylenechlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und eingeengt.

Ausbeute: 228,6 g eines Öls (Ausbeute quant.) vom Kp._{0,1 mbar} 104-108°C.

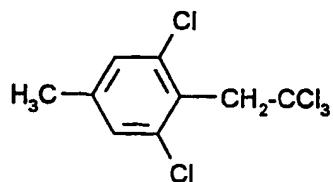
Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (XXVI) erhalten:

Tabelle 23



Bsp.-Nr.	X	Y	Z	Fp.°C Kp.°C	mbar
XXVI-2	Cl	Cl	CH ₃	98-110	0.5
XXVI-3 ¹⁾	Cl	Br	CH ₃	Öl	
XXVI-4	Br	CH ₃	Cl	109-112	0.1
XXVI-5	Br	Cl	CH ₃	113-133	0.35
XXVI-6	Br	Br	CH ₃	126-130	0.35
XXIV-7 ¹⁾	Br	CH ₃	Br	Öl	

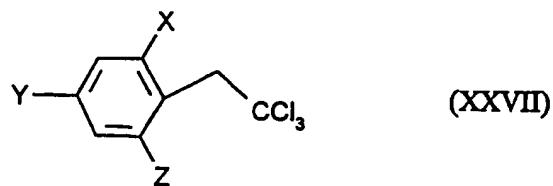
¹⁾ Die Verbindungen wurden als Rohöle zur Herstellung der Säuren (XXV) eingesetzt.

Beispiel (XXVII-1)

Zur gut gekühlten Mischung von 92,37 g (0,914 Mol) tert.-Butylnitrit und 102,5 g (0,715 Mol) wasserfreiem Kupfer-II-chlorid in 360 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 886,5 g (9,135 Mol) 1,1-Dichlorethen, wobei man die Mischung auf Raumtemperatur hält. Dann wird bei einer Temperatur von unter 30°C eine Mischung aus 106,5 g (0,6 Mol) 2,6-Dichlor-4-methylanilin und 600 ml wasserfreiem Acetonitril zugetropft. Bei Raumtemperatur wird bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt, die Mischung dann vorsichtig in 2,4 l 20 %ige HCl gegossen und mehrfach mit insgesamt 2,5 l Methyl-tert.-butylether (MTBE) extrahiert. Der vereinigten organischen Phasen werden mit 20 %iger HCl gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende Öl wird rektifiziert.

Ausbeute: 72 g (42 % der Theorie), Kp_{0,8} 130-135°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel (XXVII) erhalten:

Tabelle 24

Bsp.-Nr.	X	Y	Z	Fp °C Kp °C	mbar
XXVII-2	Cl	Cl	CH ₃	50-52	
XXVII-3	Cl	Br	CH ₃	79-81	
XXVII-4 ¹⁾	Br	Cl	CH ₃	Öl	
XXVII-5 ¹⁾	Br	Br	CH ₃	Öl	
XXVII-6 ¹⁾	Br	CH ₃	Br	Öl	
XXVII-7 ¹⁾	Br	CH ₃	Cl	Öl	

¹⁾ Die Verbindungen wurden als Rohprodukte in die Umsetzungen zu den Estern der Formel (XXVI) eingesetzt.

AnwendungsbeispieleBeispiel 1

Phaedon-Larven-Test

	Lösungsmittel:	7 Gewichtsteile	Dimethylformamid
5	Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-3-a-1), (I-3-a-2), (I-3-a-3), (I-5-a-3), (I-5-a-4), (I-2-b-5), (I-2-a-6), (I-1-a-2), (I-1-b-7), (I-1-a-8), (I-1-a-9), (I-1-a-10) und (I-1-a-11) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen und die 20 Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-3-b-1) und (I-3-c-1) eine Abtötung von mindestens 80 %.

Beispiel 2**Plutella-Test**

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-3-a-3), (I-3-b-1), (I-3-a-1), (I-5-a-3), (I-5-a-4), (I-1-a-3), (I-1-a-4), (I-1-b-2), (I-1-c-2), (I-1-a-1) und (I-1-a-7) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel 3**Nephotettix-Test**

Lösungsmittel:	7 Gewichtsteile	Dimethylformamid
Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-3-a-2), (I-5-a-3), (I-5-a-4), (I-5-a-8), (I-3-b-1), (I-5-a-4), (I-1-a-2), (I-1-a-3), (I-1-a-4), (I-1-c-3), (I-1-a-1), (I-1-b-10), (I-1-c-4), (I-1-b-13), (I-1-a-7), (I-1-a-8), (I-1-a-9) und (I-1-a-11) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

Beispiel 4**Spodoptera-Test**

Lösungsmittel:	7 Gewichtsteile	Dimethylformamid
Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

15 In diesem Test bewirkte z.B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel (I-1-b-5) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel 5**Myzus-Test**

Lösungsmittel:	7 Gewichtsteile	Dimethylformamid
Emulgator:	1 Gewichtsteil	Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der grünen Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-5), (I-2-b-5), (I-2-a-6), (I-1-b-7) und (I-1-a-1) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Abtötung von 100 % nach 6 Tagen.

Beispiel 6**Panonychus-Test**

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen

10 Ca. 30 cm hohe Pflaumenbäumchen (*Prunus domestica*), die stark von allen Stadien der Obstbaumspinnmilbe (*Panonychus ulmi*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

15 In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-1), (I-2-b-1), (I-2-a-2), (I-2-b-2), (I-2-b-4) und (I-2-b-5) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,004 % eine Abtötung von mindestens 95 % nach 7 Tagen.

Beispiel 7**Tetranychus-Test (OP-resistant/Spritzbehandlung)**

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

15 In diesem Test hatten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-b-1), (I-2-b-4) und (I-2-b-5) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,004 % eine Wirkung von 100 % nach 7 Tagen.

Beispiel 8**Tetranychus-Test (OP-resistant/Tauchbehandlung)**

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

10 Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

15 In diesem Test hatten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-b-2), (I-2-b-6), (I-1-b-7), (I-1-b-10), (I-1-c-4), (I-1-a-7), (I-1-a-11), (I-3-a-2), (I-3-b-1), (I-3-c-1), (I-5-a-4), (I-5-a-3) und (I-5-a-8) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1 % eine Wirkung von 100 % nach 13 Tagen.

Beispiel 9**Pre-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Samen der Testpflanzen werden im normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten
15 Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Beispiel 9a**Post-emergence-Test**

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 bis 15 cm haben, so daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

- 179 -

Pre emergence Test / Gewächshaus

Bsp.-Nr.	g/ha	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Setaria viridis	Sinapis arvensis l.
I-1-a-2	250	0	100	90	100	-
I-1-a-3	250	0	100	-	100	80
I-1-a-4	250	0	100	100	100	95
I-1-b-2	250	0	100	80	100	70
I-1-b-4	250	0	95	80	100	80
I-1-b-7	250	30	95	80	100	100
I-1-b-8	250	0	95	50	100	100
I-1-c-3	250	30	80	80	100	100
I-1-b-10	250	20	100	100	100	100
I-1-b-11	250	30	95	40	100	90
I-1-b-12	250	20	100	80	100	95
I-1-c-4	250	50	100	100	100	100
I-1-b-13	250	30	100	80	100	90
I-1-a-7	250	-	100	90	100	100
I-1-a-8	250	-	100	40	100	100
I-1-c-6	250	-	100	100	100	95
I-1-b-20	250	30	95	-	90	80
I-1-c-7	250	0	100	80	100	80

Bsp.-Nr.	g/ha	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Amaran-thus	Sinapis arvensis l.
I-3-a-2	250	0	-	60	-
I-3-c-1	250	0	-	70	-
I-5-a-7	250	0	80	-	95
I-5-a-1	250	0	80	-	-
I-5-a-1*	250	0	80	-	-

*Post emergence Test

- 180 -

Beispiel 10

Test mit Boophilus microplus resistent / SP resistenter Parkhurst-Stamm

Testtiere: Adulte gesogene Weibchen
Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid

5 20 mg Wirkstoff werden in 1 ml Dimethylsulfoxid gelöst, geringere Konzentrationen werden durch Verdünnen mit dem gleichen Lösungsmittel hergestellt.

Der Test wird in 5-fach Bestimmung durchgeführt. 1 µl der Lösungen wird in das Abdomen injiziert, die Tiere in Schalen überführt und in einem klimatisierten Raum aufbewahrt. Die Wirkung wird über die Hemmung der Eiablage bestimmt.

10 Dabei bedeutet 100 %, daß keine Zecke gelegt hat.

In diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-b-5), (I-2-a-6), (I-1-b-3) und (I-1-a-5) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 µg/Tier eine Wirkung von 100 %.

Beispiel 11**Test mit Fliegenlarven / Entwicklungshemmende Wirkung**

Testtiere: Alle larvalen Stadien von *Lucilia cuprina* (OP-resistant)
[Puppen und Adulte (ohne Kontakt zum Wirkstoff)]

5 **Lösungsmittel:** 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
Emulgator: 35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man 3 Gewichtsteile Wirkstoff mit 7 Teilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Emulgator-Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

10 30 bis 50 Larven je Konzentration werden auf in Glasröhrchen befindliches Pferdefleisch (1 cm^3) gebracht, auf welches 500 μl der zu testenden Verdünnung pipettiert werden. Die Glasröhrchen werden in Kunststoffbecher gestellt, deren Boden mit Seesand bedeckt ist, und im klimatisierten Raum ($26^\circ\text{C} \pm 1,5^\circ\text{C}$, 70 % rel. Feuchte $\pm 10\%$) aufbewahrt. Die Wirkungskontrolle erfolgt nach 24 Stunden und 48 Stunden (larvizide Wirkung). Nach dem Auswandern der Larven (ca. 72 h) werden die Glasröhrchen entfernt und gelochte Kunststoffdeckel auf die Becher gesetzt. Nach 1½-facher Entwicklungsdauer (Schlupf der Kontrollfliegen) werden die geschlüpften Fliegen und die Puppen/Puppenhüllen ausgezählt.

15 20 Als Kriterium für die Wirkung gilt der Eintritt des Todes bei den behandelten Larven nach 48 h (larvizider Effekt), bzw. die Hemmung des Adultschlupfes aus den Puppen bzw. die Hemmung der Puppenbildung. Als Kriterium für die in-vitro-Wirkung einer Substanz gilt die Hemmung der Fliegenentwicklung, bzw. ein Entwicklungsstillstand vor dem Adulten-Stadium. Dabei bedeutet 100 % larvizide Wirkung, daß nach 48 Stunden alle Larven abgestorben sind. 100 % entwicklungs-inhibitorische Wirkung bedeutet, daß keine adulte Fliegen geschlüpft sind.

25 In diesem Test zeigten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-b-5), (I-2-a-6), (I-1-b-3) und (I-1-a-5) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm eine Wirkung von 100 %.

Beispiel 12**Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung**

Testinsekt: Aphis fabae
Lösungsmittel: 4 Gewichtsteile Aceton
5 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

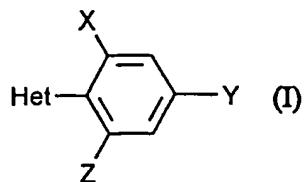
10 Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffes in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Ackerbohnen (*Vicia fabae*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.
15

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 8 Tagen die Blätter mit den obengenannten Testieren besetzt. Nach weiteren 6 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 20 100 %, wenn alle Testtiere abgetötet sind und 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

In diesem Test hatten die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-10), (I-1-c-28) und (I-1-b-15) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 20 ppm eine Wirkung von 100 %.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

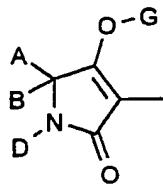
5 X für Halogen steht,

Y für Halogen oder Alkyl steht und

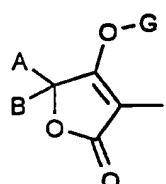
Z für Halogen oder Alkyl steht,

mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

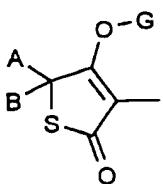
10 Het für eine der Gruppen



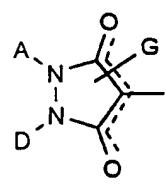
(1),



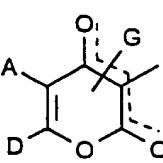
(2),



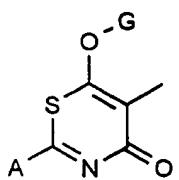
(3),



(4),



(5),



(6) steht,

worin

5

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocycl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

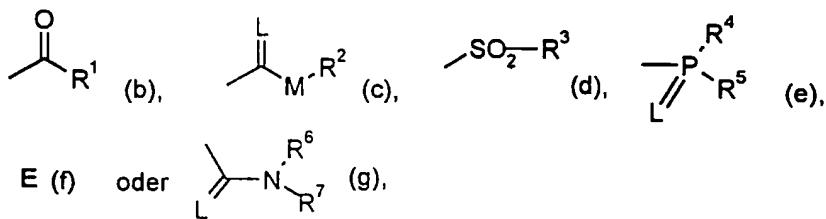
10 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Heterocycl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

15 20 A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

25



- 185 -

steht,

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

5 L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

15 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

20 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

25 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

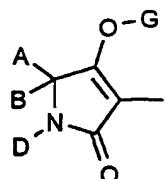
2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Halogen.

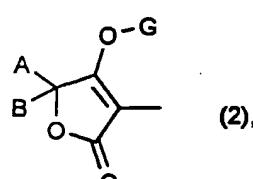
Y für Halogen oder C₁-C₆-Alkyl.Z für Halogen oder C₁-C₆-Alkyl.

5 wobei immer einer der Substituenten Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

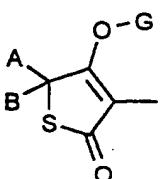
Het für eine der Gruppen



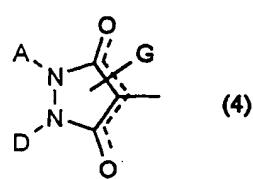
(1),



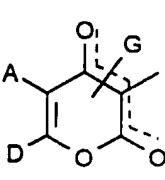
(2),



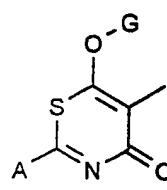
(3),



(4),



(5),



steht,

10 A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-

15

Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, Naphthyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

- 5 B für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl steht oder
- 10 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder
- 15 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder
- 20 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl, C₃-C₆-Alkendiyl oder C₄-C₆-Alkandiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 25 D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind

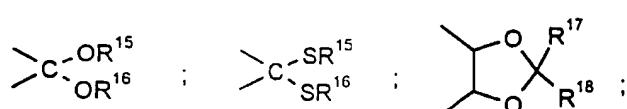
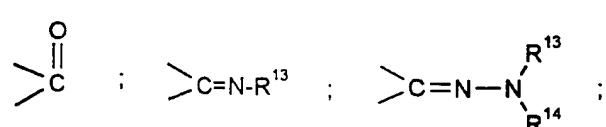
- 188 -

oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht oder

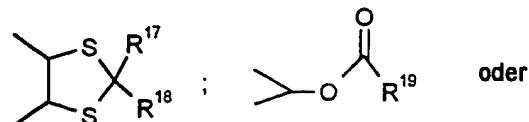
A und D gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandietylgruppe stehen, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandietylgruppe, in welchen gegebenenfalls jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sind oder in welchen gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden oder

A und D gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

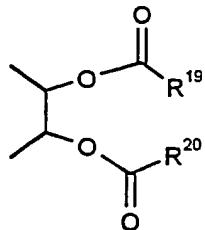
25



- 189 -

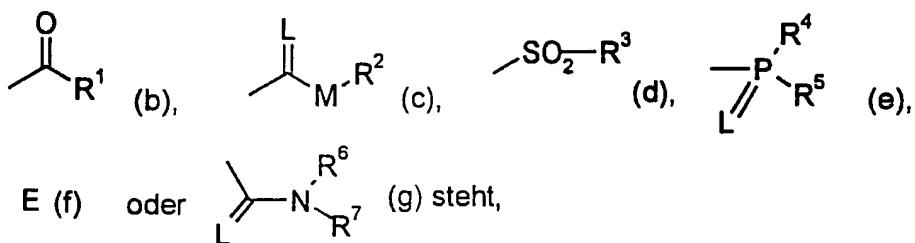


oder



enthalten ist,

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht,
für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1),
5 (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

10 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder
15

- 190 -

zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

10 für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

15 für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

20 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

25 R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-

Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

5 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

15 R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkoxy steht,

20 R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht oder

25 R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₆-Alkyl stehen oder

30 R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für einen C₂-C₄-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Halo-

- 192 -

gen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

⁵ R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen oder

¹⁰ R¹⁷ und R¹⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_1 - C_{10} -Alkylamino, C_3 - C_{10} -Alkenylamino, Di-(C_1 - C_{10} -alkyl)amino oder Di-(C_3 - C_{10} -alkenyl)amino stehen.

15 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

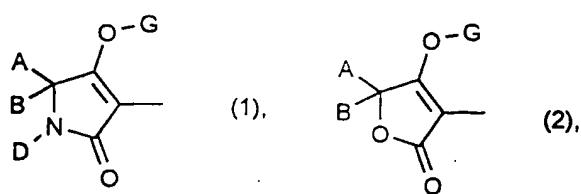
X für Fluor, Chlor oder Brom steht.

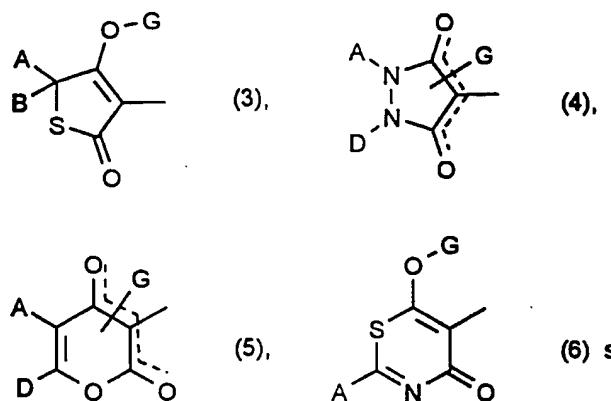
Y für Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl steht.

Z für Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl steht.

wobei immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht.

Het für eine der Gruppen





5 A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

10 B für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl steht oder

15 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

20 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylenthio-Gruppe substituiert ist

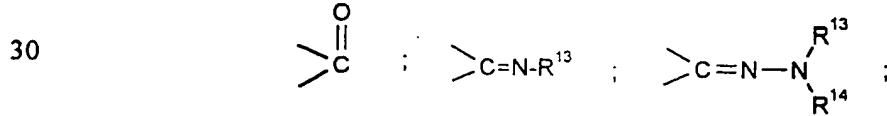
iert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder

5 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, C₃-C₅-Alkendiyl oder Butadienyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

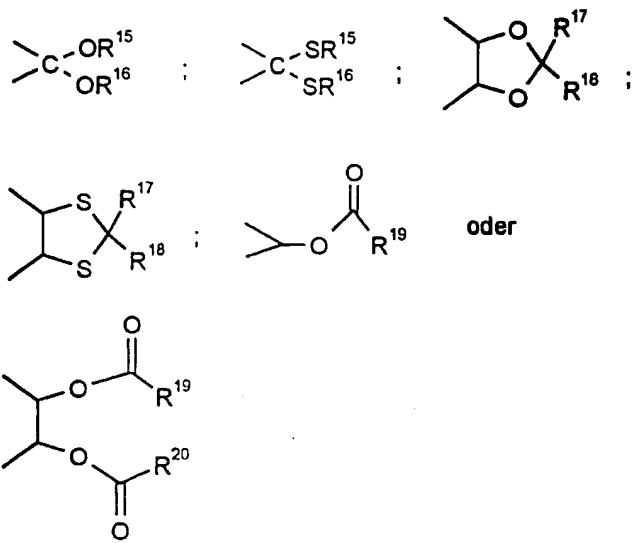
10 D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht oder

15 A und D gemeinsam für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder

20 worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:



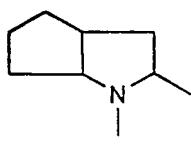
- 195 -



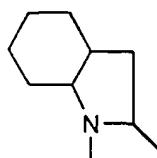
enthalten ist;

oder A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-27

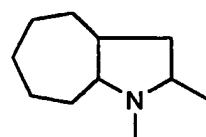
5



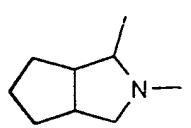
AD-1



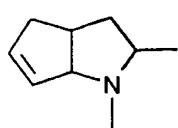
AD-2



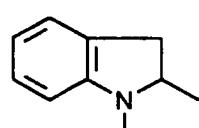
AD-3



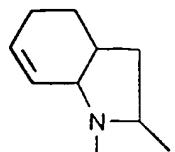
AD-4



AD-5

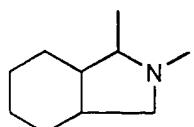


AD-6

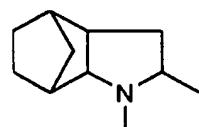


10

AD-7

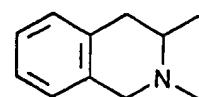


AD-8

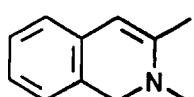


AD-9

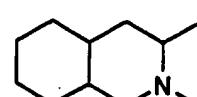
- 196 -



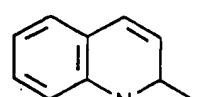
AD-10



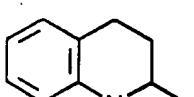
AD-11



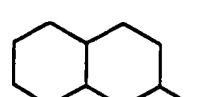
AD-12



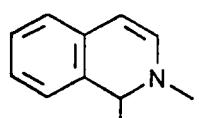
AD-13



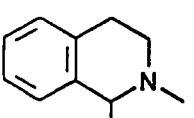
AD-14



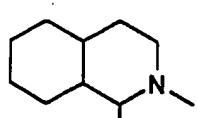
AD-15



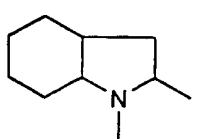
AD-16



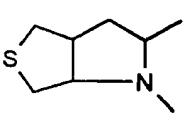
AD-17



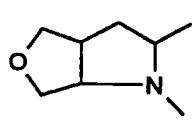
AD-18



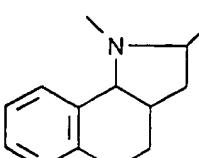
AD-19



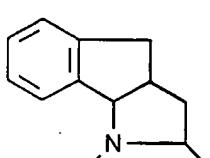
AD-20



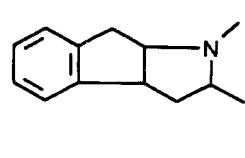
AD-21



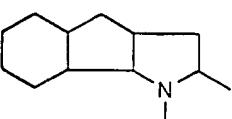
AD-22



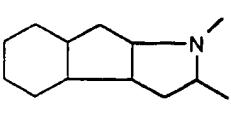
AD-23



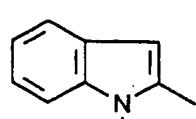
AD-24



AD-25



AD-26

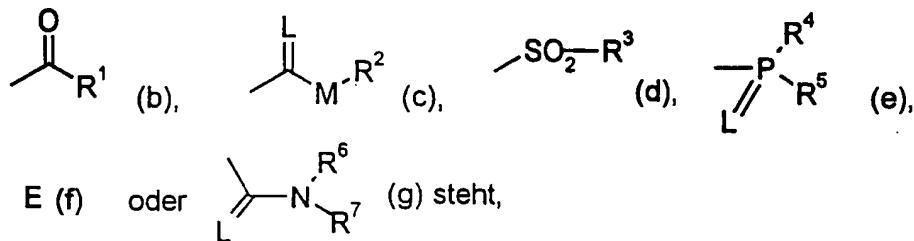


AD-27

- 197 -

stehen,

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



5

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammonium steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 **R¹** für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

20

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

- 198 -

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₅-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₅-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₅-alkyl steht,

5

R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

10

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

15

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

20

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

25

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-

- 199 -

5 Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyloxy steht,

R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht oder

R^{13} und R^{14} gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_4 -Alkyl stehen oder

²⁰ R^{15} und R^{16} zusammen für einen C₂-C₃-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,

²⁵ R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl, C_1 - C_2 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen oder

R¹⁷ und **R¹⁸** gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy

- 200 -

substituiertes C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, C₃-C₆-Alkenylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₆-alkenyl)amino stehen.

5

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Fluor, Chlor oder Brom steht,

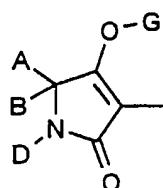
Y für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl steht,

10

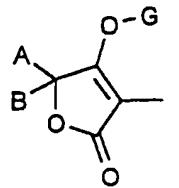
Z für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl steht,

wobei immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

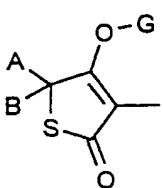
Het für eine der Gruppen



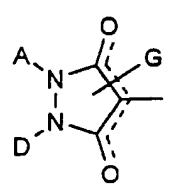
(1).



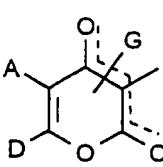
(2).



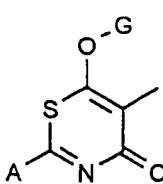
(3).



(4).



(5).



(6) steht,

15

5 A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Pyridyl oder Benzyl steht,

10 B für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl steht oder

15 A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₅-C₈-Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

20 B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅-C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

25 A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₅-C₆-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₃-C₄-Alkandiyl, C₃-C₄-Alkendiyl oder Butadien-diyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

30

- 202 -

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl steht,

10

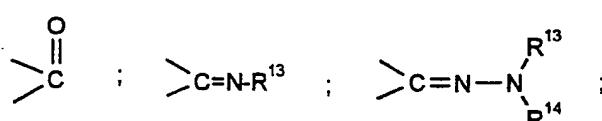
oder

15

A und D gemeinsam für eine C₃-C₅-Alkandiyl- oder C₃-C₅-Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy substituiert sind oder

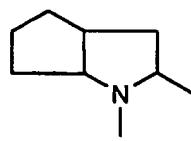
worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

20

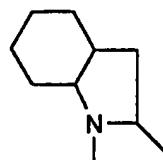


enthalten ist,

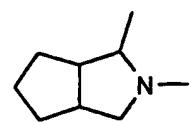
oder A und D im Fall der Verbindungen der Formel (I-1) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen:



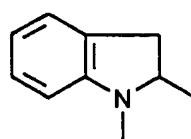
AD-1



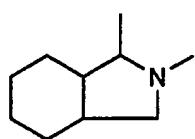
AD-2



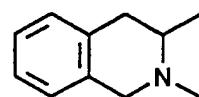
AD-4



AD-6

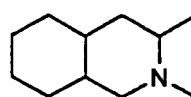


AD-8

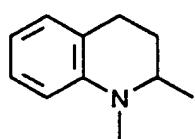


AD-10

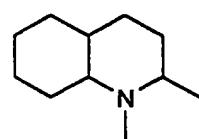
5



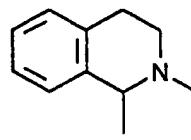
AD-12



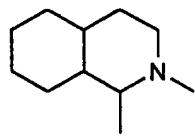
AD-14



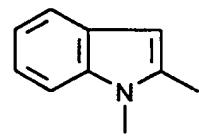
AD-15



AD-17



AD-18

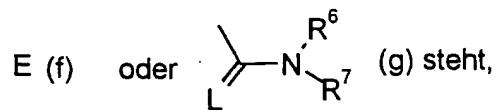
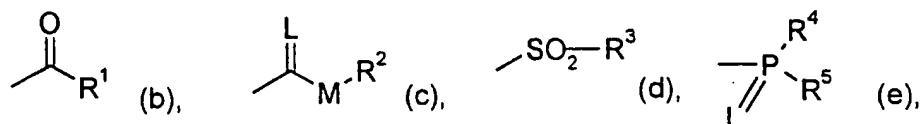


AD-27

stehen

10

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



- 204 -

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

5 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

10 15 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

20 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl oder

25 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

- 205 -

15 R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

20 5 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

25 10 oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

30 15 R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

35 20 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-amino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

40 25 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

45 30 R¹³ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, für C₃-C₆-Cycloalkyl

- 206 -

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl oder Benzyloxy steht,

5 R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht oder

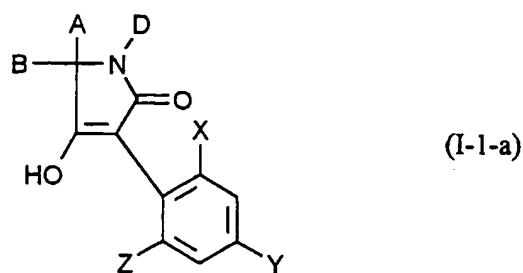
R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind für Methyl oder Ethyl stehen oder

10 R¹⁵ und R¹⁶ zusammen für einen C₂-C₃-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

15 5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) Verbindungen der Formel (I-1-a)



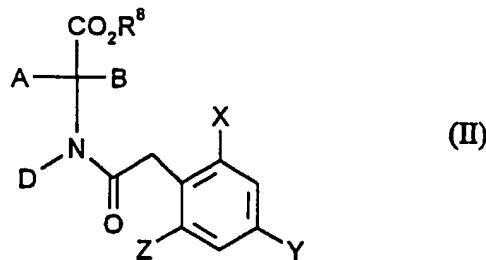
in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (II)

- 207 -



in welcher

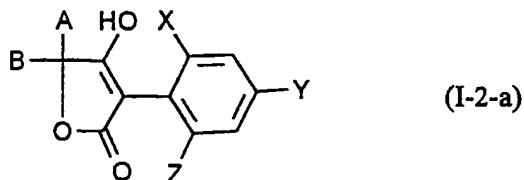
A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

5 R⁸ für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)



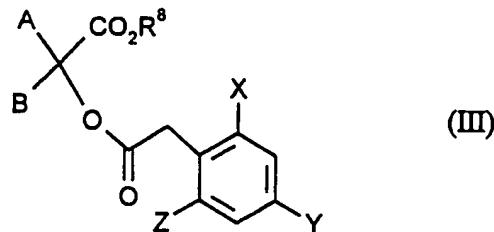
10 in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (III)

- 208 -



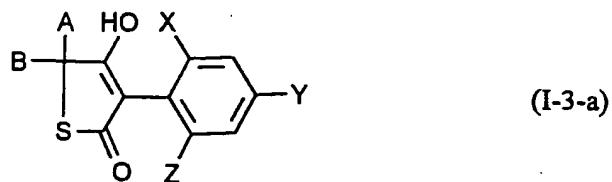
in welcher

A, B, X, Y und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)



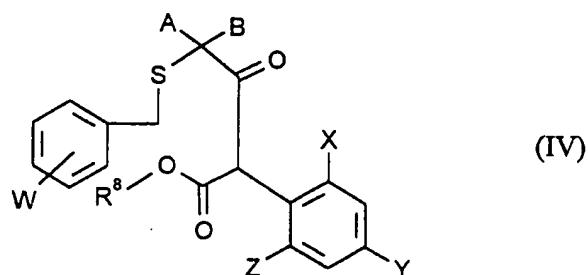
in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

- 209 -

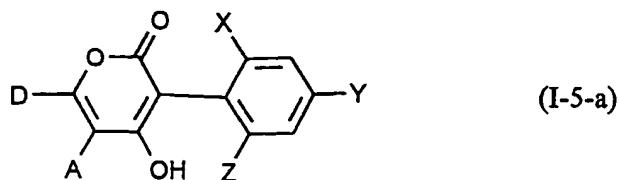
A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

(E) die Verbindungen der Formel (I-5-a)



in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (VIII)

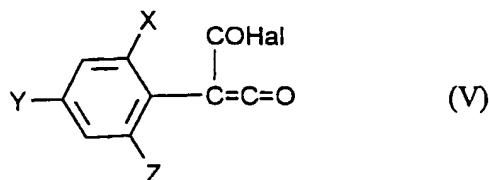


in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

mit Verbindungen der Formel (V)



- 210 -

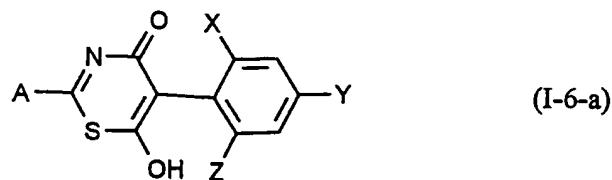
in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(F) die Verbindungen der Formel (I-6-a)



in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (IX)

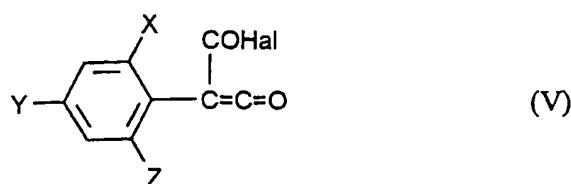


in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Verbindungen der Formel (V)

15



in welcher

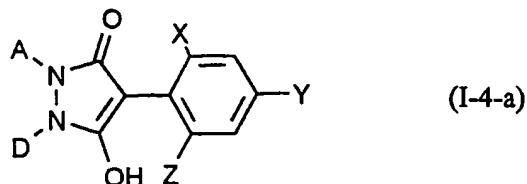
- 211 -

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

5

und gegebenenfalls anschließend die so erhaltenen Verbindungen der Formeln (I-1-a), (I-2-a) bis (I-3-a), (I-5-a) und (I-6-a), oder Verbindungen der Formel (I-4-a)



in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, jeweils

10 (G) α mit Säurehalogeniden der Formel (X)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

15 oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI)



in welcher

- 212 -

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

5 (H) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XII)



in welcher

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

(I) α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XIII)



in welcher

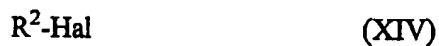
M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

20 oder

- 213 -

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XIV)



in welcher

5 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

oder

10 (J) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV)



in welcher

15 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

(K) mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI)



in welcher

- 214 -

L , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

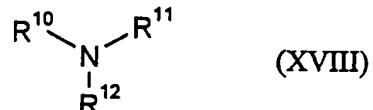
5 Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

(L) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XVII) oder (XVIII)

Me(OR^{10})_t (XVII)



in welchen

10 Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

R^{10} , R^{11} , R^{12} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt

15 oder

(M) α mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIX)



in welcher

R^6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 215 -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

5 B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XX)

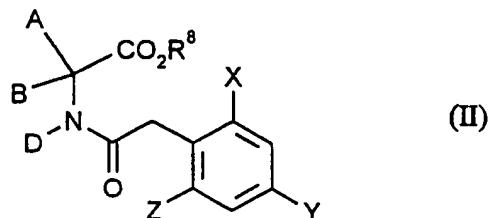


in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

10 6. Verbindungen der Formel (II)



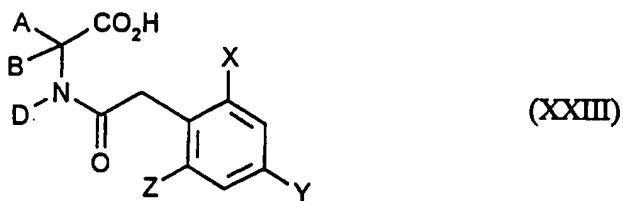
in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben und

15 R⁸ für Alkyl steht.

7. Verbindungen der Formel (XXIII)

- 216 -



in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

8. Verbindungen der Formel (XXII)

5



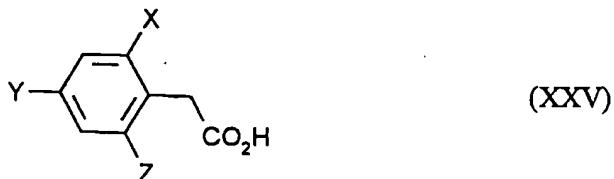
in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

9. Verbindungen der Formel (XXV)

10

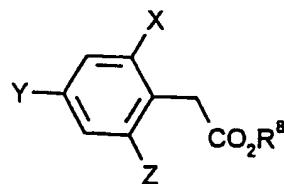


in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ausgenommen 2,4-Dichlor-6-methylphenylsuccinsäure.

10. Verbindungen der Formel (XXVI)

- 217 -



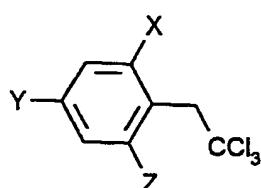
(XXVI)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und

 R^8 für Alkyl steht.

5 11. Verbindungen der Formel (XXVII)



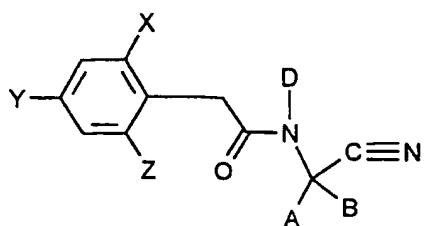
(XXVII)

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

12. Verbindungen der Formel (XXXI)

10



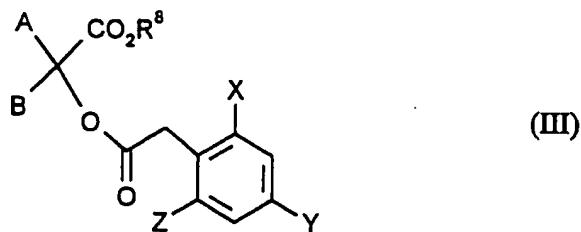
(XXXI)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

13. Verbindungen der Formel (III)

- 218 -

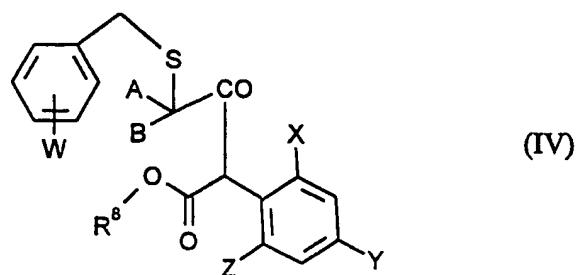


in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

 R^8 für Alkyl steht.

5 14. Verbindungen der Formel (IV)

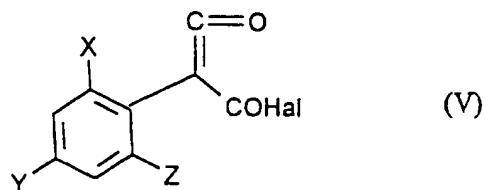


in welcher

A, B, W, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

 R^8 für Alkyl steht.

10 15. Verbindungen der Formel (V)

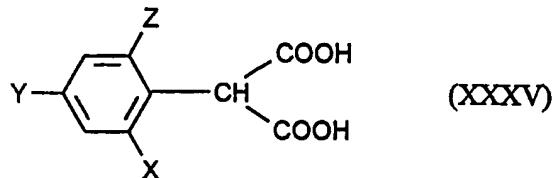


in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

16. Verbindungen der Formel (XXXV)



5 in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

17. Schädlingsbekämpfungsmittel und Unkrautbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

10 18. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern.

19. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt oder auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

15 20. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Unkrautbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

20 21. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Unkrautbekämpfungs-mitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat	Application No
PCT/EP 96/01781	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 6	C07D207/38	C07D209/54	C07D307/60	C07D307/94	C07D333/32
	C07D333/50	C07D309/38	C07D279/06	A01N43/36	A01N43/02
	C07D491/10				

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 355 599 (BAYER AG) 28 February 1990 cited in the application see the whole document ---	1-21
X	EP,A,0 528 156 (BAYER AG) 24 February 1993 cited in the application see the whole document ---	1-21
X	EP,A,0 588 137 (BAYER AG) 23 March 1994 cited in the application see the whole document ---	1-21
X	DE,A,44 13 669 (BAYER AG) 12 January 1995 see the whole document ---	1-21
X	EP,A,0 442 077 (BAYER AG) 21 August 1991 cited in the application see the whole document ---	1-21
	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E' earlier document but published on or after the international filing date
- *'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 August 1996	30.08.96
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bosma, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internati	Application No
PCT/EP 96/01781	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 521 334 (BAYER AG) 7 January 1993 cited in the application see the whole document ---	1-21
X	EP,A,0 508 126 (BAYER AG) 14 October 1992 cited in the application see the whole document ---	1-21
A	EP,A,0 423 482 (BAYER AG) 24 April 1991 see the whole document & DE,A,40 14 420 cited in the application -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/EP 96/01781**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
A comprehensive search is ruled out by the large number of compounds that could in theory be formed by combinations of all the claimed substituents. (Cf. PCT Articles 1 and 15, PCT Rule 33, and Guidelines, Part B, Chapter III, 3.6, 3.7) (Claims 1-7, 12-14 and 17-21 were not fully searched.)
3. Claims Nos.. because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/01781

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0355599	28-02-90	DE-A-	3831852	22-02-90
		DE-A-	3913682	31-10-90
		AU-B-	619583	30-01-92
		AU-B-	4008989	22-02-90
		ES-T-	2054951	16-08-94
		JP-A-	2111773	24-04-90
		US-A-	4985063	15-01-91
		US-A-	5142065	25-08-92
		US-A-	5091537	25-02-92
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0528156	24-02-93	DE-A-	4216814	21-01-93
		AU-B-	645701	20-01-94
		AU-B-	1959992	21-01-93
		JP-A-	5294953	09-11-93
		US-A-	5262383	16-11-93
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0588137	23-03-94	DE-A-	4308451	14-04-94
		AU-B-	4489393	17-03-94
		BR-A-	9303748	15-03-94
		CA-A-	2105614	11-03-94
		CN-A-	1085554	20-04-94
		CZ-A-	9301748	18-05-94
		HU-A-	68668	28-07-95
		JP-A-	6220036	09-08-94
		NZ-A-	248594	27-01-95
		SK-A-	97393	06-04-94
		US-A-	5393729	28-02-95
-----	-----	-----	-----	-----
DE-A-4413669	12-01-95	AU-B-	7072694	06-02-95
		WO-A-	9501971	19-01-95
		EP-A-	0707576	24-04-96
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0442077	21-08-91	DE-A-	4004496	22-08-91
		DE-D-	59009858	14-12-95
		JP-A-	4211056	03-08-92
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0521334	07-01-93	DE-A-	4121365	14-01-93
		CA-A-	2072280	29-12-92
		JP-A-	5221971	31-08-93
-----	-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal	Application No
PCT/EP 96/01781	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0508126	14-10-92	DE-A-	4109208	24-09-92
		JP-A-	5117240	14-05-93
		US-A-	5474974	12-12-95
		US-A-	5332720	26-07-94
		US-A-	5358924	25-10-94
<hr/>				
EP-A-0423482	24-04-91	DE-A-	4014420	04-04-91
		CA-A-	2025983	24-03-91
		DE-D-	59008242	23-02-95
		JP-A-	3120265	22-05-91
		US-A-	5094681	10-03-92
		US-A-	5207817	04-05-93
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/01781

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 6	C07D207/38	C07D209/54	C07D307/60	C07D307/94	C07D333/32
	C07D333/50	C07D309/38	C07D279/06	A01N43/36	A01N43/02
	C07D491/10				

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 355 599 (BAYER AG) 28.Februar 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-21
X	EP,A,0 528 156 (BAYER AG) 24.Februar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-21
X	EP,A,0 588 137 (BAYER AG) 23.März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-21
X	DE,A,44 13 669 (BAYER AG) 12.Januar 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-21
X	EP,A,0 442 077 (BAYER AG) 21.August 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-21
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

1 22.August 1996

1 30.08.96

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bosma, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 96/01781

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 521 334 (BAYER AG) 7.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-21
X	EP,A,0 508 126 (BAYER AG) 14.Oktober 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-21
A	EP,A,0 423 482 (BAYER AG) 24.April 1991 siehe das ganze Dokument & DE,A,40 14 420 in der Anmeldung erwähnt -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01781

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt I auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil Sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
Die grosse Zahl der sich aus der Kombination aller beanspruchten Substituenten ergebenden, theoretisch denkbaren Verbindungen schliesst eine umfassende Recherche aus.
(Cf. Arts. 6, 15 and Rule 33 PCT, und Richtlinien zur Durchführung Teil B,
3. Ansprüche Nr. Kapitel III 3.6, 3.7)(Ansprüche 1-7, 12-14, 17-21 wurden unvollständig recherchiert weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/01781

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0355599	28-02-90	DE-A- 3831852 DE-A- 3913682 AU-B- 619583 AU-B- 4008989 ES-T- 2054951 JP-A- 2111773 US-A- 4985063 US-A- 5142065 US-A- 5091537	22-02-90 31-10-90 30-01-92 22-02-90 16-08-94 24-04-90 15-01-91 25-08-92 25-02-92
EP-A-0528156	24-02-93	DE-A- 4216814 AU-B- 645701 AU-B- 1959992 JP-A- 5294953 US-A- 5262383	21-01-93 20-01-94 21-01-93 09-11-93 16-11-93
EP-A-0588137	23-03-94	DE-A- 4308451 AU-B- 4489393 BR-A- 9303748 CA-A- 2105614 CN-A- 1085554 CZ-A- 9301748 HU-A- 68668 JP-A- 6220036 NZ-A- 248594 SK-A- 97393 US-A- 5393729	14-04-94 17-03-94 15-03-94 11-03-94 20-04-94 18-05-94 28-07-95 09-08-94 27-01-95 06-04-94 28-02-95
DE-A-4413669	12-01-95	AU-B- 7072694 WO-A- 9501971 EP-A- 0707576	06-02-95 19-01-95 24-04-96
EP-A-0442077	21-08-91	DE-A- 4004496 DE-D- 59009858 JP-A- 4211056	22-08-91 14-12-95 03-08-92
EP-A-0521334	07-01-93	DE-A- 4121365 CA-A- 2072280 JP-A- 5221971	14-01-93 29-12-92 31-08-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/01781

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0508126	14-10-92	DE-A- 4109208 JP-A- 5117240 US-A- 5474974 US-A- 5332720 US-A- 5358924	24-09-92 14-05-93 12-12-95 26-07-94 25-10-94
EP-A-0423482	24-04-91	DE-A- 4014420 CA-A- 2025983 DE-D- 59008242 JP-A- 3120265 US-A- 5094681 US-A- 5207817	04-04-91 24-03-91 23-02-95 22-05-91 10-03-92 04-05-93